



EL SABER DE MIS HIJOS
HARÁ MI GRANDEZA

UNIVERSIDAD DE SONORA

DIVISIÓN DE INGENIERÍA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA
Y METALURGIA

SÍNTESIS DE GRAFENO DE POCAS CAPAS EMPLEANDO EXTRACTOS DE PLANTAS Y SONICACIÓN

Tesis

Que para obtener el título de:

INGENIERO QUÍMICO

Presenta

FERNANDO ALBERTO CALLEJA PARRA

Hermosillo, Sonora

Diciembre, 2018

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

AGRADECIMIENTOS

Doy gracias a Dios por cada persona que puso en mi vida, por regalarme a grandes amigos y hermanos, por darme a mi familia y permitirme estudiar esta bella carrera.

Especialmente agradezco a mi mamá Gloria Parra por su entrega y mis dos hermanas, Blanca Flor y Kenia a quienes quiero con todo mi corazón y han sido mi apoyo en cada momento. De manera especial agradezco en memoria de mi papá Maximino Calleja, que marcó también cada etapa de mi vida, y a quien debo el gusto por la ingeniería y la música. A mis abuelos por animarme siempre, a mis tíos y primos que a pesar de la distancia han hecho sentir su presencia y su apoyo incondicional y su cariño ha sido fuerza importante para llegar a este día.

Agradezco a la Universidad de Sonora por brindarme esta experiencia tan enriquecedora de formarme con excelentes profesores y compañeros, así como al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia cuyo personal nos brindó todas las herramientas para formarnos en el área profesional y humana.

A mi director Gerardo Calderón que nos animó hasta el último momento en este proceso que es la tesis, agradezco su paciencia y su disponibilidad. También agradezco al Dr. Manuel Cortez y al Dr. Mario Flores por brindarme su apoyo.

A mis amigos Claudia y Héctor con quienes compartí muchas experiencias de vida incluso desde antes de aventurarme a estudiar fuera, puedo decir que han dejado marca en mi vida y definitivamente me han llevado a ser mejor que ayer. Gracias por animarme hasta con los gestos más sencillos.

A mis amigos de la carrera Vivi, Sara, Adriana, Lupita, Graff, Abdiel, Dany, Cruz, Fox que sin esperarlo llegaron con su manera de ser muy distinta y me ayudaron a vivir de la mejor manera esta etapa.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABLAS	VII
RESUMEN	VIII
INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
I.1. Introducción	1
Hipótesis:.....	6
Justificación:	6
I.2. Objetivos.....	7
I.2.1. Objetivo General.....	7
I.2.2. Objetivos Específicos	7
ANTECEDENTES.....	8
II.1. Generalidades.....	8
II.1.1. Limitantes del Grafeno en Síntesis Verde	11
II.1.2. Funcionalización con Otras Moléculas	12
II.1.3. Óxido de Grafeno y Otras Estructuras.....	12
II.2. Alcances Tentativos del Grafeno en Ciencia y Tecnología.....	14
II.3. Métodos de Síntesis	16
II.3.1. Exfoliación Mecánica	17
II.3.2. Exfoliación Química	18
II.3.3. Reducción de Óxido de Grafeno	19
II.3.4. Deposición Química de Vapor	20
II.4. Síntesis Verde.....	20

MATERIALES Y MÉTODOS	22
III.1. Técnicas de Caracterización.....	23
III.1.1. Espectroscopia UV-vis.....	23
III.1.2. Microscopia Electrónica de Transmisión. (TEM)	26
III.1.3. Espectroscopía Raman	28
RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	36
IV.1. Espectroscopia UV-vis	36
IV.2. Espectroscopía Raman	37
IV.3. Microscopia Electrónica de Transmisión. (TEM)	42
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	52
BIBLIOGRAFÍA	53

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Esquema representando la estructura de grafito formada por láminas de grafeno.....	10
Figura 2. Transistores basados en grafeno. Tomada de [19].....	14
Figura 3. Fotodetectores basados en grafeno. Tomada de www.news.mit.edu	16
Figura 4. Exfoliación mecánica. Tomada de www.graphenesq.com	17
Figura 5. Exfoliación Química	19
Figura 6. Síntesis verde de grafito con extracto Ofi en sonicación.....	21
Figura 7. Espectrofotómetro marca: Perkin-Elmer modelo: □ 21 del Departamento de Investigación en Física, de la Universidad de Sonora.....	24
Figura 8. Atenuación de la intensidad de la radiación electromagnética.....	25
Figura 9. Microscopio Electrónico de Transmisión, Marca: JEOL, Modelo JEM2010F de la Universidad de Sonora.....	27
Figura 10. Rejilla porta muestra y soporte de rejilla.	27
Figura 11. Representación esquemática del proceso de dispersión Rayleigh y Raman (Stokes y anti-Stokes).....	31
Figura 12. Espectrómetro Micro-Raman Xplora Modelo BX41TF, OLYMPUS HORIBA Jovin IVON EN EL Departamento de Física de la Universidad de Sonora.	32
Figura 13. Espectro Raman con los picos correspondientes a los modos normales de vibración característicos de materiales gráfiticos (izquierda), espectro Raman de grafito y grafeno (derecha). Tomado de la Referencia [39].....	33
Figura 14. Esquema de las transiciones electrónicas que dan origen a los fonones característicos de los espectros Raman de grafito y grafeno. Tomado de la Referencia [42].....	34
Figura 15. Absorción óptica de grafeno reducido usando extracto de sangregado.	37
Figura 16. Espectros Raman de grafito comercial en tratamiento de síntesis verde. a11 sin extracto, a12 con 1 ml de extracto Ofi, a21 con 2 ml de Ofi, a22 con 4 ml de extracto Ofi.	39

Figura 17. Espectro Raman de la banda D en color negro corresponde al grafito comercial antes del tratamiento, los demás espectros corresponden a muestras sometidas a sonicación, en presencia de una cantidad variable de extracto Ofi.	40
Figura 18. Espectro Raman de la banda G en color negro corresponde al grafito comercial antes del tratamiento, los demás espectros corresponden a muestras sometidas a sonicación, en presencia de una cantidad variable de extracto Ofi.	40
Figura 19. Espectro Raman de la banda 2D los espectros corresponden a muestras sometidas a sonicación, en presencia de una cantidad variable de extracto Ofi.....	41
Figura 20. Micrografía TEM, estructuras laminares de grafeno. Síntesis verde con extracto de sangregado.	43
Figura 21. Micrografía TEM que muestra estructuras laminares obtenidas Ofi.	44
Figura 22. Micrografía TEM de estructuras laminares de grafeno obtenidas por sonicación en presencia de extracto de extracto Ofi.....	45
Figura 23. Micrografía TEM, estructuras laminares de grafeno en extensiones superiores a 100nm. Síntesis verde con extracto de gobernadora.	46
Figura 24. Estructuras laminares obtenidas mediante HEBM, RGO a. 75x50nm, b. 100x50nm.	46
Figura 25. a. Estructura laminar de siete capas de grafeno, b. tricapa con espesor de 0.68nm, al centro once capas, espesor de 3.7nm.....	47
Figura 26. Micrografía TEM mostrando el perfil con un espesor menor a 10nm de una hojuela de grafito. Síntesis verde con extracto de Ofi.	48
Figura 27. Micrografía TEM mostrando el perfil de estructuras de grafeno de pocas capas. Síntesis verde con extracto de Ofi.	49
Figura 28. Micrografía TEM, estructura de grafeno de nueve capas. Síntesis verde con extracto de Ofi.	50
Figura 29. Síntesis verde y sonicación, grafeno de pocas capas a.750x400nm, b. 950x200nm.	51

Figura 30. Micrografías TEM, a. patrón hexagonal mediante FFT y b. determinación de las distancias interplanares correspondientes a estructuras gráficas. 51

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla I. Disposición de las plantas para la elaboración de los extractos 23

RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis de grafeno de pocas capas a partir de grafito comercial. Se obtuvieron estructuras laminares gráficas de pocas capas, mediante la aplicación de ultrasonido, utilizando agua desionizada como solvente y extractos de opuntia ficus indica (ofi) y Sangregado como agente reductor. Los extractos contienen ácido ascórbico, almidones y glucosa, entre otros elementos, cuya función fue sustituir la presencia de ácidos como: nítrico, sulfúrico y oxidantes como permanganato de potasio, perclorato de potasio o nitrato de sodio. Se pretende lograr la síntesis de grafeno operando desde los lineamientos de la síntesis verde, que busca disminuir o evitar el uso de productos químicos de alto impacto ambiental negativo.

El uso del método físico de exfoliación con ultrasonido ayudó a disminuir los niveles de consumo de energía que usualmente son requeridos para lograr la síntesis aquí propuesta. El método de trabajo garantiza la obtención de láminas de grafeno de pocas capas con espesor de unidades de nanómetros con bajo índice de defectos estructurales. Los tratamientos fueron realizados a temperatura ambiente y las muestras obtenidas fueron caracterizadas mediante espectrofotometría UV-visible, para determinar la cantidad de luz que es capaz de absorber e inferir su composición química.

Adicionalmente, mediante espectroscopia Raman fue posible determinar los modos vibracionales y rotacionales de los enlaces químicos en las moléculas e inferir acerca de la composición química y estructura cristalográfica. Se detectaron las bandas vibracionales características del grafeno: bandas D, G y 2D. Se analizó el comportamiento vibracional de las bandas Raman, en dependencia con la cantidad de extracto y parámetros macroscópicos del proceso de síntesis. La microscopia electrónica de transmisión corroboró la eficiencia en el proceso de exfoliación detectando grupos de pocas láminas de

grafeno. Parámetros morfológicos y estructurales como distancias interplanares asociadas al grafeno, separación excesiva interlaminar, número de láminas, etc., fueron detectados mediante las imágenes TEM. Complementariamente, empleando espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X se analizó el estado químico y la estructura electrónica de los elementos, cuya energía de ligadura de los electrones emitidos es característica.

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

I.1. Introducción

La obtención de materiales nanoestructurados representa un gran reto a la comunidad científica enfocada en el estudio de las nuevas propiedades y aplicaciones de sistemas de baja dimensión. Las aplicaciones logradas por nanomateriales presentan un crecimiento sobresaliente en áreas como: electrónica, óptica y biomedicina [1].

La nanociencia y nanotecnología son consideradas actualmente como pilares para el desarrollo científico y tecnológico a nivel mundial de los países de primer mundo [2]. El crecimiento futuro en el corto plazo de áreas emergentes como la nanomedicina, nanorobótica, nanoelectrónica ha generado gran expectativa por lo que una gran cantidad de centros de investigación han surgido en diversos países con la intención de abordar este tipo de estudios.

La obtención de materiales nanoestructurados por métodos de síntesis cuasi instantáneos con bajo contenido de reactivos provee accesibilidad para el desarrollo de estudios de este tipo. Con la obtención de este tipo de nanomateriales es posible realizar análisis que involucren el comportamiento vibracional de materiales nanoestructurados, así como propiedades de absorción óptica, amplificación del espectro vibracional para el desarrollo de diversas aplicaciones. [3]

Existen métodos de obtención de nanopartículas de tipo Top-down y Bottom-up. En el caso de Top-down como uno de los principales métodos se considera el método de molienda de alta energía, el cual usa una gran cantidad de material macroscópico inicialmente para propiciar mediante impactos aleatorios de alta energía la microfractura estructural. Desarrollando reiteradamente este proceso se puede obtener material nanoestructurado con dimensiones del orden de decenas de nanómetros. [4] Otro método Top-down se consigue al emplear el

equipo FIB (Focused ion-beam) el cual tiene la capacidad para obtener nanopartículas de hasta 20 nm empleando el haz de iones de galio, logrando delimitar las morfologías deseadas en 3D.

En relación a los métodos Bottom-up existe mayor diversidad. Entre estos se consideran métodos como; baño químico, sol-gel, ablación laser, spin coating, síntesis hidrotérmica, etc. [5]. Posiblemente la síntesis hidrotérmica sea una de las síntesis de tipo Bottom-up más reportada recientemente. Con esta pueden obtenerse materiales nanoestructurados de tipo metálicos, semiconductores, polímeros e incluso cerámicos. Este método consiste en mantener un recipiente cerrado que incluye agua y los precursores deseados aplicando tratamiento térmico para elevar la presión del orden de miles de atmosferas. Este efecto propicia la formación de materiales nanoestructurados con capacidad de controlar el tamaño de partícula.

Por otro lado, un método de síntesis que utilizó un hongo fue empleado por primera vez por Priyabrata Mukherjee en el año 2001 [6] al utilizar el hongo *Fusarium Oxysporum* contenido en el fruto de plátano para sintetizar nanopartículas de oro. Aplicando el mismo principio un año después Gardea-Torresdey y colaboradores lograron sintetizar materiales nanoestructurados en el interior de plantas de alfalfa vivas, al generar un suelo rico en iones metálicos empleando sales precursoras. Las nanoestructuras obtenidas presentaron morfologías geométricas típicas. Estas mostraron complementariamente efectos de coalescencia, un indicativo para propiciar el crecimiento de otro tipo de estructuras como: nanoredes, nanoalambres, nanobarras, etc. [7]

Después de estos resultados se han utilizado una gran variedad de hongos, plantas, frutos, vegetales para la obtención de materiales nanoestructurados principalmente metálicos, bimetálicos y de carbono. Con el resultado obtenido por Gardea-Torresdey se logró dar un crecimiento y mayor difusión a lo que se conoce como Fitominería (extracción de metales del suelo empleando cultivos de

plantas) destacando la utilización de diversos tipos de plantas, entre las que destacan zacate Johnson (*Sorghum halepense*), bledo (*Amaranthus retroflexus*), labiadas (*Lamiaceae*) y la mostaza (*Sinapis alba*). Estas conocidas como plantas hiperacumuladoras por la capacidad de absorber extraordinariamente metales pesados en suelos con alto contenido de estos. Estas plantas poseen tres características que las identifican como hiperacumuladoras: Primero: la capacidad altamente mejorada de captar minerales en la raíz, segundo: rapidez para llevar los minerales de la raíz al brote y tercero: retención de metales en las hojas.

Por otra parte, el gran surgimiento de resultados relacionados con la síntesis de nanoestructuras y el uso de plantas para su obtención y estabilización de materiales nanoestructurados ha llegado a generar lo que se conoce como la síntesis verde. La cual ha ayudado a sustituir material orgánico por uno o varios reactivos químicos favoreciendo el proceso de síntesis de nanomateriales y haciendo de este un método de escalas industriales a un bajo costo. [8]

Puntos cuánticos de carbono, materiales nanografíticos, nanopartículas de oro, plata, platino, cobre, titanio, etc., han sido obtenidas empleando la síntesis verde mediante extractos de plantas, frutos, vegetales y microorganismos. Entre los métodos químicos destacan, por la frecuencia con la cual son referidos en los reportes científicos, el método de Brodie [9], el método de Staudenmaier [10] y el método de Hummers [11], en común que logran exfoliar grafito mediante un proceso de oxidación. Los oxidantes son ácidos como el sulfúrico y el nítrico, oxidantes como el permanganato de potasio o el perclorato de potasio, con ellos se busca la formación de grupos funcionales oxigenados, epoxi, hidroxilos, carboxilos y carbonilos para que interactúen con la superficie y los lados de las láminas de grafeno, de tal manera que provoquen el rompimiento de las fuerzas de Van der Waals. El producto obtenido es óxido de grafeno (GO por graphene oxide). Los ácidos y oxidantes usados representan un fuerte impacto ambiental que ha orientado la investigación hacia la sustitución de reactivos, desde la

perspectiva de la síntesis verde, por el uso de extractos vegetales. Dasgupta y colaboradores [12] reportaron la síntesis de GO a partir de grafito, empleando extractos crudos, polisacáridos, de hongos como agente reductor. Gurunathan y colaboradores [13] también sintetizaron y redujeron GO con el uso de biomasa obtenida de bacterias *lysogeny broth*. Estos métodos permiten trabajar a bajas temperaturas y con bajos costos económicos y ambientales.

Las metodologías tradicionales de síntesis utilizadas implican elevados costos económicos y ambientales hecho que orienta el trabajo científico hacia la búsqueda de metodologías sencillas, económicas, seguras y eficientes.

En este trabajo se decidió trabajar en un enfoque top down con los métodos físicos de molienda de alta energía y sonicación, en combinación con reducción química empleando extractos vegetales de plantas propias de la región, como sustitutos de ácidos y oxidantes químicos, para promover la formación de grupos funcionales oxigenados que coadyuven en el proceso de exfoliación. [14-16]

Para realizar esta investigación se utilizó pencas jóvenes de nopal (*Opuntia ficus-indica*), adquiridas comercialmente en los supermercados de la ciudad de Hermosillo, Sonora. Además, hojas frescas de sangregado (*Jatropha cuneata*) recolectadas directamente de plantas silvestres en zonas aledañas a la ciudad, lo mismo que las hojas frescas con ramas de gobernadora (*Larrea tridentata*).

Estos productos de origen vegetal se usaron en la preparación de extractos, con la finalidad de ser incorporados en los diversos tratamientos de síntesis verde, en calidad de reductores o exfoliantes, en sustitución de los ácidos y oxidantes regularmente empleados en los procesos de oxidación de materiales gráficos.

Las pencas jóvenes de nopal, que se comercializan como verdura en los supermercados, fueron limpiados cuidadosamente separando con cuchillo las capas externas, transparente la externa y de color verde la intermedia, para poder utilizar la pulpa interna de color verde pálido que fue finamente picada en

cuadritos. Las hojas frescas, tanto de sangregado (*Jatropha cuneata*) como de gobernadora (*Larrea tridentata*), fueron finamente picadas en trozos menores a los 5mm después de ser lavadas con agua desionizada.

Con ayuda de este tipo de extractos podemos obtener pocas láminas de grafeno que presentan propiedades particulares, como: coalescencia, autoensamble, alta estabilidad temporal, control de espesor, etc., Que puede llevar a nuevas aplicaciones en catálisis, electrónica, fotónica, optoelectrónica, biotecnología, así como sensores químicos y biológicos [13,17]. Si a esto agregamos la capacidad para funcionalizar el grafeno o pocas capas de grafeno con diversas moléculas orgánicas e inorgánicas podemos mejorar y ampliar el rango de aplicaciones específicas del nanomaterial. Dichas propiedades las hacen candidatas a innumerables aplicaciones en todos los campos de la tecnología.

Hipótesis:

Láminas de grafeno pueden ser obtenidas empleando la síntesis verde mediante extractos de las plantas *Opuntia ficus-indica* (Nopal), *Larrea Tridentata* (Gobernadora) y *Jatropha cuneata* (Sangregado). Las propiedades ópticas y vibracionales pueden ser estudiadas garantizando la presencia de pocas láminas de grafeno.

Justificación:

Las aplicaciones generadas al reducir el tamaño de un material en bulto al orden de nanómetros han dado origen al estudio y desarrollo de la nanociencia y nanotecnología, ya que las propiedades del material están ligadas, no solo a los átomos que lo componen, sino al tamaño de partícula. Innumerables aplicaciones como fenómenos físicos son estudiados y reportados diariamente en esta área de estudio. Diseñar métodos competitivos que faciliten la obtención y estabilización de materiales nanoestructurados o laminares no es una tarea sencilla. Métodos sofisticados requieren equipo complejo con dificultades tanto de operación como disponibilidad. Estos en ocasiones imposibilitan la obtención de materiales nanoestructurados y por lo tanto dificultan el estudio de las propiedades físicas de los materiales. Ante esta limitante, la síntesis verde parece ser un método alternativo viable, efectivo y de bajo costo, debido a la simplicidad de los procedimientos y versatilidad que posee. Con esta aprovecharíamos la capacidad de reducción y estabilización de componentes orgánicos de las plantas como lo son: el ácido ascórbico, almidones, azúcares, vitaminas, polioles, etc.

Al emplear la síntesis verde mediante la planta regional nopal, respectivamente, hacemos uso de los recursos naturales accesibles en nuestra localidad. Con esto conseguimos un material nanoestructurado con propiedades ópticas sintonizables y posibles aplicaciones electrónicas, optoelectrónicas, térmicas y catalíticas.

I.2. Objetivos

I.2.1. Objetivo General.

Obtener y analizar las propiedades ópticas, estructurales y vibracionales de láminas de grafeno obtenidas empleando la síntesis verde mediante los extractos de *Opuntia ficus-indica*, *Bursera microphylla* y *Jatropha Cuneata*.

I.2.2. Objetivos Específicos

- Exfoliar grafito mediante sonicación empleando los extractos *Opuntia ficus-indica*, *Bursera microphylla* y *Jatropha Cuneata*.
- Determinar parámetros específicos del proceso de síntesis que sean determinantes para el control de las propiedades estructurales de las láminas de grafeno.
- Analizar las bandas vibracionales y realizar una correlación con las reportadas en la literatura.
- Determinar parámetros ópticos que determinen la presencia de pocas láminas de grafeno.

ANTECEDENTES

II.1. Generalidades

El uso del grafito comenzó hace cientos de años donde en Europa fue utilizado para decoración de cerámica en jarrones, platos, vasos, etc. Los primeros estudios que dan indicios de la existencia del grafeno surgieron mediante el estudio de los cambios en la conductividad al disminuir el espesor del material al compararse con las propiedades de conductividad del grafito original. Dichas propiedades eléctricas generaron gran expectativa entre la comunidad científica llegando a pensar en un sustituto de bajo costo para los diversos conductores metálicos de la actualidad. Sin embargo, los niveles elevados de conductividad ponían en tela de juicio el futuro de nuevas aplicaciones del grafito.

A finales del siglo veinte la obtención del grafeno estaba cada vez más cerca. Resultados teóricos generaban ciertas dudas ya que indicaban que no presentaban estabilidad de láminas de espesor de un solo átomo. Sin embargo, surgieron resultados experimentales que indicaban la existencia estable de pocas capas de grafeno. Para esto, fueron colocadas interlaminarmente moléculas grandes que lograban un espaciamiento de láminas de grafeno, generando esto una ondulación significativa en la estructura cristalina del grafito. La posterior eliminación de moléculas resultó en la separación de pocas láminas de grafeno. Cálculos de primeros principios, teoría funcional de la densidad, Montecarlo, etc., indicaban que las estructuras en 2D eran inestables. Sin embargo, posteriores cálculos determinaron que para específicos tamaños el grafeno podía ser termodinámicamente estable si su tamaño cumplía la condición de ser inferior a 20 nm. Se logró determinar que el grafeno es la estructura menos estable hasta aproximadamente 6000 átomos y se convierte en la más estable sólo para tamaños constituidos aproximadamente a 24,000 átomos de carbono.

Posteriormente se realizaron varias pruebas y métodos de síntesis con el objetivo de obtener grafeno. Entre los que destacan la deposición química de vapor sobre superficies metálicas, logrando obtener capas de grafeno en pocas unidades.

Otra técnica que fue utilizada para la obtención de estructuras laminares de grafeno fue la descomposición térmica de SiC. Este consiste en la descomposición térmica del carburo de silicio SiC, al propiciar la evaporación de los átomos de silicio y generar la grafitización parcial de láminas superiores de carbono al reorganizarse los átomos de carbono por condiciones de mínima energía.

Estos resultados ayudaron a que métodos de síntesis como el CVD (Chemical Vapor deposition, por sus siglas en inglés) fueran optimizados y se posicionara como uno de los principales métodos de obtención de grafeno en la actualidad, llegando a producir grafeno monocapa con pequeñas imperfecciones.

Fue hasta el descubrimiento de Andre Geim y Konstantin Novoselov en el año 2004 al utilizar un método sencillo de exfoliación de grafeno, que revolucionó los procesos de obtención de grafeno. Este método consiste en colocar cinta adhesiva sobre una superficie de grafito para adherir y despegar sobre otra cinta, realizando este proceso reiteradamente, hasta obtener grupos de capas de grafeno de alta calidad. El método de cinta adhesiva y lápiz también se considera como un método de exfoliación micromecánica, que resulta efectivo frente a la exfoliación de las capas que constituyen el grafito para producir grupos de láminas de grafeno. Sin embargo, este proceso tiene una desventaja en la obtención de material puro o unidades de capas de grafeno.

Desde su descubrimiento, el grafeno (Figura 1) ha interesado mucho a la comunidad científica debido a su nanoestructura, a las propiedades térmicas, eléctricas y mecánicas y a las múltiples aplicaciones que este promete en el campo de la física, química, materiales, electrónica y energía. Recientemente se han demostrado métodos de exfoliación en solución con capacidad para producir grafeno que consiste en un porcentaje alto de capas con espesores de 5 unidades y porcentajes inferiores al 10% de monocapas de grafeno.

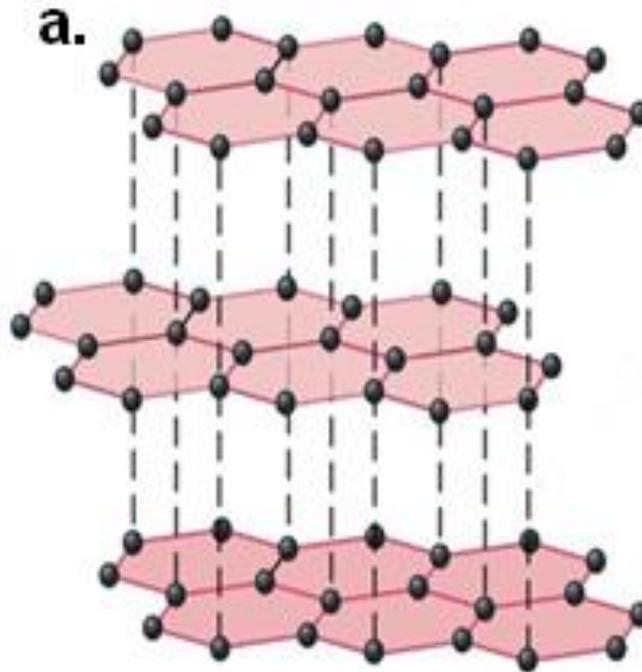


Figura 1. Esquema representando la estructura de grafito formada por láminas de grafeno.

Métodos de exfoliación sencillos han permitido el desarrollo de la investigación científica del grafeno, incidiendo en métodos específicos para diferentes propiedades y aplicaciones. Adicionalmente este tipo de métodos han favorecido en el estudio de la funcionalización del grafeno con diversos compuestos, moléculas, grupos funcionales, nanocompositos, etc., así como incrementar el número de aplicaciones en diversas áreas como: medica, biomateriales, electrónica, óptica, telecomunicaciones, etc.

El grafeno es una de las formas alotrópicas (bidimensional) del carbono cuya composición es una red cristalina en forma de panal de abeja con un solo átomo de espesor, unido mediante enlaces covalentes sp^2 [18]. Su celda unitaria contiene solo dos átomos de carbono. Existen dos tipos de contorno presente en las láminas de grafeno: zigzag y armchair. La presencia de cada uno de estos tipos de contorno influye en las propiedades de las láminas de grafeno. Por otra parte, en las láminas de grafeno los enlaces C=C pueden reordenarse

favoreciendo la formación de diferentes estructuras constituidas por polígonos, mientras que los anillos no hexagonales propician efectos de curvatura principalmente en el contorno de las láminas. Los principales factores que inciden en la curvatura de las láminas son: las fluctuaciones térmicas, defectos topológicos y defectos con el sustrato. Los efectos de curvatura en el grafeno pueden llegar a repercutir en sus propiedades mecánicas, eléctricas, físicas, etc. Sin duda las propiedades que presenta el grafeno como nuevo nanomaterial son sin precedentes. Sin embargo, la presencia de imperfecciones o defectos estructurales llega a limitar sus aplicaciones en condiciones físicas específicas. En contraparte, defectos estructurales pueden ser de gran ayuda para facilitar la funcionalización del grafeno y así adecuar nuevas funcionalidades y aplicaciones concretas. Los defectos estructurales pueden surgir de manera intrínseca en procesos de exfoliación-síntesis o pueden ser alterados manualmente mediante métodos químicos y físicos según las necesidades requeridas.

II.1.1. Limitantes del Grafeno en Síntesis Verde

Algunas cualidades imprescindibles del grafeno no se encuentran presentes en estado puro. Sobre todo, para aplicaciones que involucren la conducción de electricidad en valores bajos de voltaje. Para cubrir este tipo de aplicaciones es necesario funcionalizar el grafeno, es decir, añadir átomos, moléculas, grupos funcionales, diversas estructuras, etc., a su superficie y que estos se mantengan químicamente enlazados. Anteriormente los procesos de funcionalización presentaban ciertas desventajas al involucrar procesos térmicos que requerían tratamientos a muy altas temperaturas. Esto repercutía en el reordenamiento aleatorio de los átomos funcionalizados. Ante estos inconvenientes han surgido métodos que favorecen la funcionalización a temperaturas casi ambientales oscilando estas entre 50-80 °C. Este tipo de funcionalización presentan un adecuado desempeño al involucrar átomos de oxígeno en este proceso para aplicaciones del grafeno en el estudio de propiedades y aplicaciones electrónicas. Adicionalmente, al funcionalizar el grafeno con átomos de oxígeno

las propiedades de absorción óptica pueden llegar a modificarse. Esto es mejorando la capacidad de absorción en el espectro ultravioleta-visible (UV-Vis) haciendo viable las aplicaciones de este material en el diseño y desarrollo de nuevos dispositivos.

II.1.2. Funcionalización con Otras Moléculas

La funcionalización del grafeno con biomoléculas ha permitido la fabricación de biosensores con aplicación en estudios de terapia y diagnóstico. Al incluir cadenas aromáticas en las funcionalizaciones podemos obtener nanocomposito con propiedades electrónicas sintonizables o ajustables. Otras biomoléculas, como péptidos y celulosa, también han sido utilizados para funcionalizar el grafeno presentando aplicaciones en ensayo por fluorescencia. El grafeno presenta mayor capacidad y estabilidad para absorber biomoléculas en su superficie respecto a ciertos metales como el oro. Esto debido a las interacciones π -stacking entre las celdas de grafeno hexagonal y los anillos de carbono presentes en las estructuras de las biomoléculas. Complementariamente se han empleado dispersantes poliméricos naturales biológicamente biodegradables, como es el caso de la lignina y derivados de celulosa, para el diseño y fabricación de suspensiones acuosas estables y con un gran contenido de nanohojas de grafeno. Estos materiales tienen aplicaciones en fotocatalisis, energía, biosensores, capacitores, imagen celular y suministro localizado de fármacos.

II.1.3. Óxido de Grafeno y Otras Estructuras

La obtención de grafeno a partir de exfoliación de grafito sigue siendo posiblemente el método más redituable para producción a grandes escalas, debido a su sencillez y bajo costo. El nombre de CMG (Chemically Modified Graphene) ha surgido debido a que, en diversos procesos de síntesis química, el grafeno puede llegar a sufrir modificaciones que afectan sus propiedades

estructurales. Esto ocurre debido a los procesos de oxidación y reducción involucrados en procesos de este tipo.

En la producción de grafeno a partir de grafito deben intervenir varios procesos como: la exfoliación, oxidación y reducción. Esta última se emplea con la finalidad de remover grupos funcionales enlazados en los átomos de carbono en las superficies de las láminas. Comúnmente en los procesos de síntesis químicos se presenta oxidación al pasar del grafito exfoliado a GO. Para esto es necesario iniciar un proceso de reducción que tiene lugar al agregar ácido ascórbico, boro hidrato de sodio, ácido oxálico, hidruro de aluminio, hidracina, etc., con esto se obtiene el óxido de grafeno reducido (rGO). El uso del GO y rGO va en aumento destacando aplicaciones en electrónica en los últimos años. Como es el caso de los nuevos transistores GFET (Graphene Based Field Effect Transistor) cuyo esquema se muestra en la Figura 2, usados en fabricación de biosensores, sensores químicos, etc., para detección de hormonas, moléculas, proteínas y ADN. El rGO se caracteriza por presentar potenciales aplicaciones en el almacenamiento de energía eléctrica. Este ha sido funcionalizado en nanocompositos con óxidos metálicos potenciando sus propiedades de almacenamiento de energía. Esto ha logrado obtener mejores eficiencias en baterías de óxidos de litio, óxido de níquel, óxido de molibdeno, etc. Por otro lado, el GO también ha sido usado para suministro de fármacos. El grafeno, GO y rGO vienen a generar una emergente área que ha surgido en el estudio y desarrollo de aplicaciones de suministro de fármacos. En estos se incluyen suministro sistémico, focalizado y localizado. Los principales fármacos que han sido evaluados en estos portadores son: anticuerpos, pequeñas drogas moleculares (Flurazepam, sulfametizina, etc.), proteínas, genes y ADN.

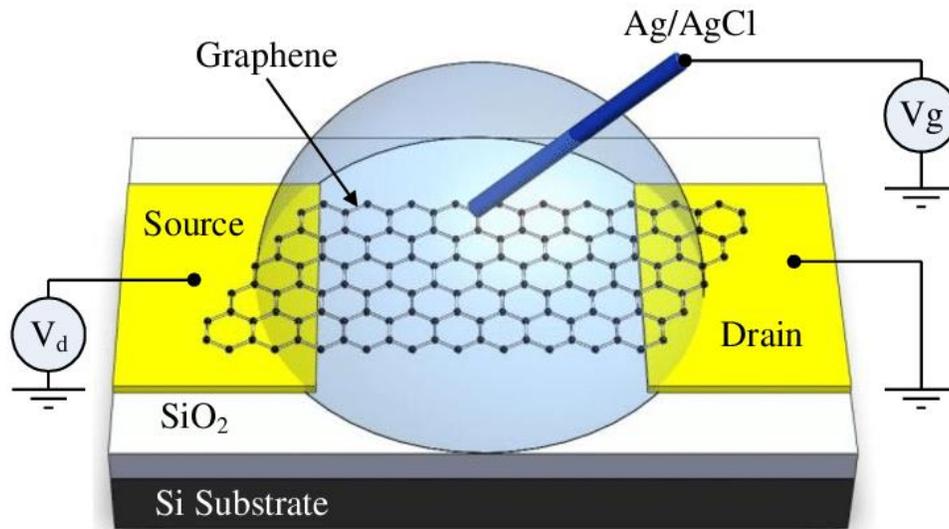


Figura 2. Transistores basados en grafeno. Tomada de [19]

Por otro lado, a partir del GO se han logrado obtener estructuras porosas que presentan propiedades de conductividad modificables según las condiciones del medio que las rodea. Tal es el caso de las estructuras tridimensionales llamadas nanoespumas constituidas por átomos de carbono y con morfología porosa de tipo telaraña, presentan gran capacidad para modificar sus propiedades conductivas, al ser incrementada la humedad del medio que las rodea.

II.2. Alcances Tentativos del Grafeno en Ciencia y Tecnología

Si bien en la actualidad las aplicaciones y propiedades que presenta el grafeno han sobrepasado las capacidades de cualquier otro nanomaterial, el futuro a cercano, mediano y largo plazo es aún más prometedor. Las aplicaciones que se vislumbran en áreas como: electrónica, medio ambiente, robótica, medicina, etc., son bastante alentadoras. Aplicaciones en el purificado de agua potable, eliminando gran cantidad de sales y contaminantes están siendo analizadas en la actualidad y no faltaría mucho tiempo para que dispositivos de uso final sean empleados en esta área con beneficios en la salud y el medio ambiente. En relación con el almacenamiento de energía, baterías a base de grafeno-polímeros usadas en autos familiares pueden llegar a brindar un rendimiento de

hasta 800 km, logrando vehículos eléctricos realmente competitivos con vehículos que utilizan hidrocarburos. Así como una reducción significativa de la contaminación al medio ambiente y reducción en precios y costos por trasladarse de un lugar a otro. En la actualidad se han presentado aun de manera preliminar, dispositivos como celulares flexibles y transparentes con capacidad de alta resolución a base de grafeno. Este tipo de dispositivos aún no se han promovido comercialmente, sin embargo, las inminentes necesidades de la sociedad actual lo exigen. La aplicación del grafeno en ropa y calzado permite un control adecuado de la temperatura favoreciendo la disipación de calor hasta en 50%. Este tipo de aplicaciones son útiles en lugares muy cálidos.

Por otro lado, el uso del grafeno en microprocesadores revolucionará el concepto de computador y dispositivos inteligentes, se prevé la fabricación de chips o procesadores denominados “Ultrafast Photonic Computer Chips” (UPCC) que pueden funcionar a la velocidad de la luz mediante fotones. Esto presentaría una gran diferencia a los dispositivos electrónicos conocidos hasta la actualidad que funcionan a base de electrones. Los consumos de energía de los equipos de cómputo serían mucho menores, los problemas de calentamiento en placas electrónicas de diversos dispositivos serían mínimos o nulos. Físicamente este tipo de procesadores serían mucho más pequeños y presentarían alta compatibilidad para interconectarse entre ellos, facilitando el proceso de cálculo paralelo en equipos de supercomputo. Los UPCC Vendrían a aumentar la velocidad de todos los dispositivos electrónicos de comunicación, procesamiento, seguridad, entretenimiento, satelital, etc. Indirectamente el grafeno estaría sustituyendo a diversos metales y metaloides como el silicio, oro, hafnio, cobre, plata, etc., repercutiendo directamente en los costos de manufactura y fabricación de diversos dispositivos electrónicos.

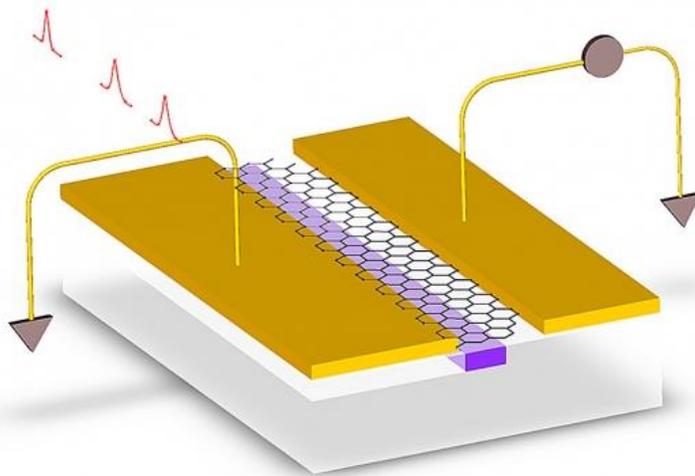


Figura 3. Fotodetectores basados en grafeno. Tomada de www.news.mit.edu

II.3. Métodos de Síntesis

Los métodos actuales de exfoliación de grafito generalmente se caracterizan por requerir un alto contenido de reactivos químicos nocivos con el medio ambiente. Algunos incluyen equipo sofisticado de difícil adquisición o cuyos procesos de fabricación son muy elaborados. En general este tipo de procesos impiden una obtención sencilla de grafeno en condiciones normales de laboratorio. Adicionalmente, gracias a la intensa investigación que se ha suscitado a partir del descubrimiento de los fullerenos [20] y más aún del grafeno [21], se han desarrollado nuevos métodos para la obtención del grafeno, a partir de fuentes de carbono como el grafito [22] los cuales se han clasificado en dos procesos: enfoque top down, los primeros enfrentan la síntesis de grafeno desde fuentes de carbono, destaca entre el método CVD (*Chemical Vapor Deposition*), con el cual se han logrado hojas de grafeno de gran área y sin defectos, crecidas sobre hojas metálicas de cobre o sobre obleas de SiC como sustrato. Los segundos, usando como precursor al grafito, se han enfocado en la exfoliación de las hojas de grafeno. Entre estos métodos se encuentran la exfoliación térmica, y deposición electrostática, pero el método ampliamente utilizado es reducción química de óxido de grafeno. Ya que el grafito se encuentra constituido por infinito

número de capas de grafeno es posible separar dichas capas si se vencen las fuerzas de Van der Waals que las mantienen unidas o utilizarlo como una fuente de átomos de carbono si además logramos romper los enlaces covalentes de su red cristalina.

Los principales métodos de síntesis desarrollados en los últimos años los cuales se encuentran aún vigentes y son continuamente mejorados por diversos autores, se citan a continuación.

II.3.1. Exfoliación Mecánica

Uno de los métodos de síntesis de grafeno más comunes fue, en un principio, la exfoliación micromecánica del grafito, conocido como método de la cinta scotch (Figura 4), ya que fue como lograron obtenerlo Geim y Novoselov y además permite obtener láminas de grafeno sin defectos. Dicho método ha sido utilizado por décadas por los cristalógrafos y productores de cristales [23].



Figura 4. Exfoliación mecánica. Tomada de www.graphenesq.com

En la exfoliación mecánica se obtiene grafeno separando láminas de grafeno gracias a fuerzas de adhesión o fricción aplicadas a una fuente de grafito. Una

vez separada la lámina ésta se deposita en un sustrato para facilitar su estudio y manipulación [24]. En esencia es un proceso sencillo con el cual podemos obtener grafeno de alta pureza y de tamaño considerable, sin embargo, depende de la fuente de grafeno que tengamos, normalmente se utiliza un grafito pirolítico de alto ordenamiento.

Si bien este fue uno de los primeros métodos con los que se logró aislar grafeno no se considera que sea un proceso viable a escala industrial por lo que se ha visto la necesidad de buscar nuevos métodos que sean escalables.

II.3.2. Exfoliación Química

Para obtener láminas de grafeno mediante este método se necesita romper las fuerzas intermoleculares que unen a las capas de grafeno en el grafito (fuerzas de Van der Waals) y, una vez que se ha logrado separarlas, aislarlas para evitar que se aglomeren (Figura 5). La técnica más utilizada para separar es el baño ultrasónico y con la ayuda de un disolvente, ha sido usado agua [25, 26] y solventes orgánicos [27], además de surfactantes [28] que ayuda a impedir que las láminas de grafeno se reapilen [29].

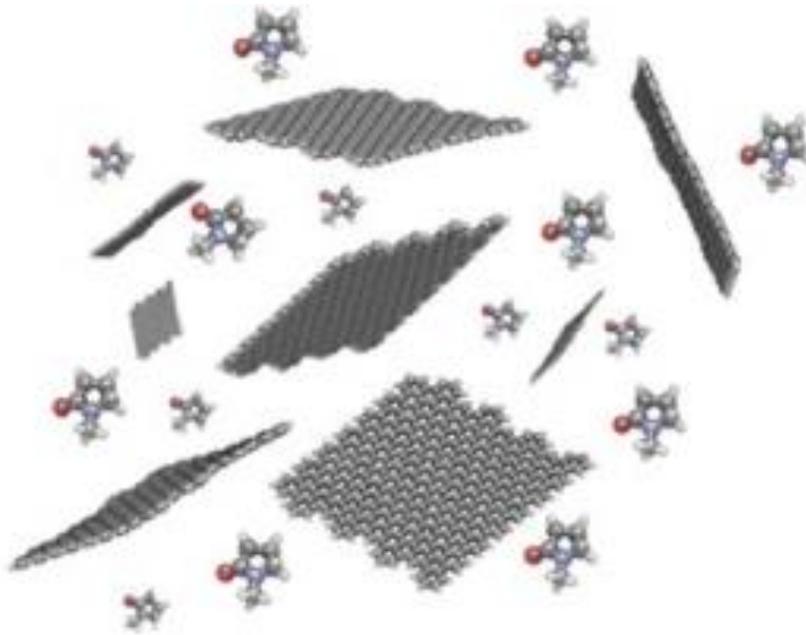


Figura 5. Exfoliación Química

La exfoliación química ofrece una gran versatilidad para obtener grandes cantidades de “hojuelas” o pequeñas láminas de grafeno con una calidad estructural muy buena la cual nos permite utilizarlas para múltiples aplicaciones [30] tanto en la síntesis de materiales compuestos [31] como en materiales laminares denominados óxido de grafeno [32], óxido de grafeno reducido [33], grafeno de pocas capas [34] y grafeno.

II.3.3. Reducción de Óxido de Grafeno

Una de las técnicas más antiguas para la producción de grafeno es el método de Hummers [11] con el cual se obtiene óxido de grafeno que después puede tratarse para formar óxido de grafeno reducido, es un método potencial al momento de la producción a gran escala. Este punto es un factor importante en la síntesis de grafeno, sin embargo, en el proceso se requiere utilizar agentes oxidantes fuertes como KMnO_4 , en combinación con NaNO_3 y H_2SO_4 concentrado [35], para obtener el óxido de grafeno [36].

Además, este método da como resultado un óxido de grafeno con muchas impurezas dado que en la oxidación y reducción las láminas se van funcionalizando en sus extremos.

II.3.4. Deposición Química de Vapor

Uno de los métodos más usados para obtención de grafeno después del método de Hummers es posiblemente la deposición química de vapor (CVD). Este método tuvo sus inicios en el año 1960 cuando se encontraba relacionado con el término deposición física de vapor (PVD). Ese mismo año fue empleado con éxito en la fabricación de semiconductores. En un inicio se empleó para obtención de materiales sólidos. Actualmente se utiliza para manufactura de recubrimientos, fibras, películas delgadas, etc., obteniendo materiales de alta pureza. Este método consiste en el depósito de un sólido sobre una superficie con alta temperatura donde ha tenido lugar una reacción de los precursores en fase de vapor. La CVD opera con tres niveles de presión que considera: presión atmosférica, baja presión y ultra alto vacío. Una de las principales desventajas se centra en el tipo de precursor y las limitantes que tiene este para operarlo a temperatura ambiente. Algunos precursores pueden ser tóxicos, explosivos y corrosivos y presentar manejos especiales para su operación. En algunos casos los productos secundarios generados en este proceso de síntesis pueden incluir compuestos altamente tóxicos. La inclusión de materiales organometálicos en este proceso puede reducir las desventajas mencionadas.

II.4. Síntesis Verde

La necesidad de implementar procesos de síntesis que no produzcan un impacto negativo sobre el medio ambiente ha llevado a considerar métodos de síntesis de materiales nanoestructurados con bajo contenido de contaminantes. Ante esta necesidad la síntesis verde tuvo un surgimiento con gran aceptación y crecimiento constante. En la actualidad se usa gran cantidad de plantas, hongos,

bacterias, frutos, etc., para aprovechar los componentes orgánicos responsables de la estabilización de materiales nanoestructurados. En el caso de precursores iónicos estos pasan por un proceso de reducción para su posterior aglomeración hasta formar desde pequeñas hasta grandes estructuras como lo permita el control del proceso de síntesis. Algunos componentes como: almidones, vitaminas, proteínas, etc., actúan como agentes reductores de diversos iones. En el caso de la exfoliación de grafito, la presencia de extractos de ciertas cactáceas como lo es el nopal, favorecen cambios en la tensión superficial, actuando como surfactantes y favoreciendo la exfoliación de láminas de grafeno (Figura 6). La síntesis verde ha sido empleada para obtener nanopartículas metálicas de: oro, plata, cobre, platino, paladio, europio, titanio, litio, etc. Así como la obtención de nanoestructuras de carbono como: puntos cuánticos, grafeno, fullerenos, microfibras, espumas, etc.

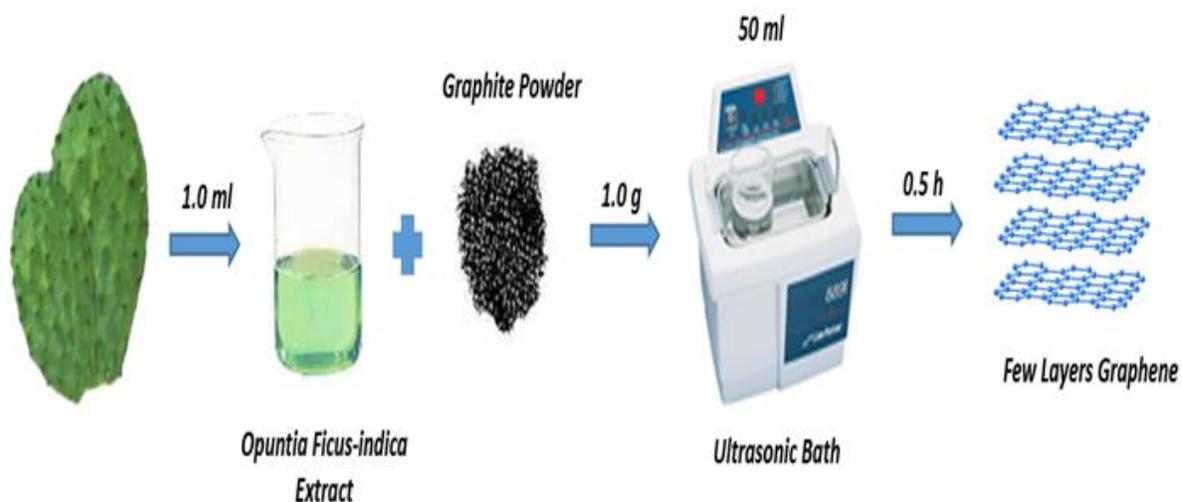


Figura 6. Síntesis verde de grafito con extracto Ofi en sonicación

MATERIALES Y MÉTODOS

El extracto Ofi fue preparado como se describió en G. Calderón-Ayala y colaboradores [37]. Para preparar la muestra fueron tomados 1.0 mg de grafito comercial marca Sigma Aldrich (99.995% de pureza), 1.0 ml de extracto de la planta y 50 ml de agua desionizada los cuales se mezclaron en un vaso de precipitados de vidrio. La mezcla se sónico en un baño ultrasónico durante 30 min. Después de eso, se tomó muestra del material flotante, se transfirió al sustrato de vidrio y se secó a temperatura ambiente.

Los materiales utilizados fueron los siguientes:

- Grafito comercial
- Agua desionizada
- Penca de nopal (*Opuntia ficus-indica*)
- Hojas de sangregado (*Jatropha cuneata*)
- Hojas de gobernadora (*Larrea tridentata*)
- Navaja
- Vasos de precipitado de 100 ml
- Agitador magnético con calentamiento
- Agitadores de teflón
- Micro-espátula
- Baño ultrasónico
- Balanza analítica
- Papel filtro

Se utilizó el extracto de cada planta, el cual se preparó de la siguiente manera:

1. Se dispuso la planta (hojas, tallo o corteza según el caso) en trozos pequeños (Tabla I)
2. Se pesó en un vaso de precipitado
3. Se agregó 80 ml de agua destilada
4. Se puso a calentar hasta hervir en un agitador magnético con calentamiento durante 2 horas

5. Se separó el extracto de los sólidos de la planta formando un cono con el papel filtro y utilizando un vaso de precipitado de 100 ml para

Tabla I. Disposición de las plantas para la elaboración de los extractos

Planta	Parte	Forma o disposición	Cantidad (gr)
Nopal	Penca (cladodios)	Pelada y en trozos menores a 5 mm.	20.0
Sangregado	Hojas	picada	10.0
Gobernadora	hojas	picada	10.0

Para la preparación de las muestras se pesó 1 gr de polvo de grafito, después se agregaron 50 ml de agua desionizada y por último se agregaron diferentes cantidades de cada extracto según la siguiente relación: 2, 4, 6 y 8 ml.

III.1. Técnicas de Caracterización

III.1.1. Espectroscopia UV-vis

El criterio para definir si el material que se está sintetizando tiene la configuración de nanopartícula es la absorción óptica, en nuestro caso se midió absorción óptica por transmisión. Esta prueba se realizó en un espectrofotómetro marca Perkin-Elmer, modelo: λ -19, equipado con esfera integradora, en el Laboratorio de estado Sólido, del Centro de Investigación en Física de la Universidad de Sonora.



Figura 7. Espectrofotómetro marca: Perkin-Elmer modelo: □ 21 del Departamento de Investigación en Física, de la Universidad de Sonora.

UV-vis Basada en la relación entre la absorción de radiación electromagnética por parte de un material y su concentración en la muestra bajo estudio, esta técnica de espectrofotometría es un método empleado con mucha frecuencia en la caracterización de materiales.

Cuando se hace incidir luz monocromática sobre un medio homogéneo, una parte de la luz incidente es absorbida y otra parte es transmitida a través del medio como observamos en la Figura 8, con lo cual la intensidad del haz transmitido disminuye con relación a la intensidad del haz incidente, la expresión proporcional del primero respecto al segundo, de acuerdo con la ley Lambert la disminución de la intensidad es proporcional al espesor del medio, disminuyendo exponencialmente al aumentar aritméticamente el espesor del medio absorbente, y de acuerdo con la ley de Beer, la disminución exponencial de la intensidad del

haz incidente se explica por el aumento aritmético de la concentración de la sustancia absorbente, en el medio homogéneo que la contiene.

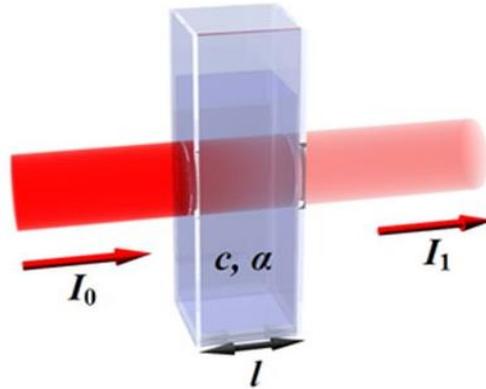


Figura 8. Atenuación de la intensidad de la radiación electromagnética.

De la combinación de estas dos leyes, se obtiene la ley de Lambert-Beer, siendo P_0 y P las intensidades de los haces incidente y transmitido, respectivamente; a , b y c representan la absorptividad, la longitud o espesor del medio y la concentración de la solución, respectivamente y A la absorbancia

$$\text{Log } P_0/P = abc = A$$

De donde se obtiene la expresión. T representa la transmitancia

$$A = \log \frac{P_0}{P} = -\log T$$

La absorbancia queda definida como la cantidad de radiación electromagnética que es absorbida por la sustancia y la transmitancia queda expresada como parte porcentual de la radiación incidente. Las mediciones de absorción o transmitancia se realizan por comparación entre la muestra bajo estudio y un referente estándar, cuya transmitancia es tomada como 100%.

La capacidad y la eficiencia de las moléculas para absorber radiaciones, entre ellas las radiaciones dentro del espectro UV-visible, varía en función de las condiciones del medio y de la estructura atómica de la sustancia. Las longitudes de onda de las radiaciones interaccionan de manera diferenciada con la

estructura atómica, constituyéndose en un indicador muy valioso para la caracterización de materiales.

Físicamente, la espectrofotometría se basa en el empleo de las interacciones entre la radiación electromagnética y la materia. Estas interacciones son descritas con fundamento en los modelos ondulatorios de las partículas. La energía electromagnética se encuentra constituida por fotones cada uno de los cuales tiene como característica una longitud de onda. La estructura atómica requiere niveles específicos de energía para permitir los fenómenos de absorción y transmitancia.

III.1.2. Microscopía Electrónica de Transmisión. (TEM)

La Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM por sus siglas en inglés, Transmission Electron Microscopy) es una herramienta muy utilizada en la ciencia de materiales, su uso es principalmente en la caracterización de materiales a escala nanométrica. Este equipo se desarrolló debido a las limitantes en la resolución de la imagen que presenta el microscopio óptico, la cual es impuesta por la longitud de onda de la luz visible. El microscopio. Los Microscopios electrónicos de transmisión se desarrollaron en la década de 1930 cuando los científicos se dieron cuenta de que los electrones se pueden utilizar en lugar de la luz para "magnificar" los objetos o especímenes en estudio. El TEM tiene sus usos primarios en la metalurgia (o el estudio de metales y minerales). Han sido particularmente útiles en la metalurgia, especialmente en cuanto al desarrollo de imágenes de cristales y metales a nivel molecular que permite a los científicos estudiar su estructura, las interacciones e identificar fallas.

Las imágenes que se presentan en este trabajo fueron obtenidas en el Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM2010F del Departamento de Física de la Universidad de Sonora (Figura 9).



Figura 9. Microscopio Electrónico de Transmisión, Marca: JEOL, Modelo JEM2010F de la Universidad de Sonora.

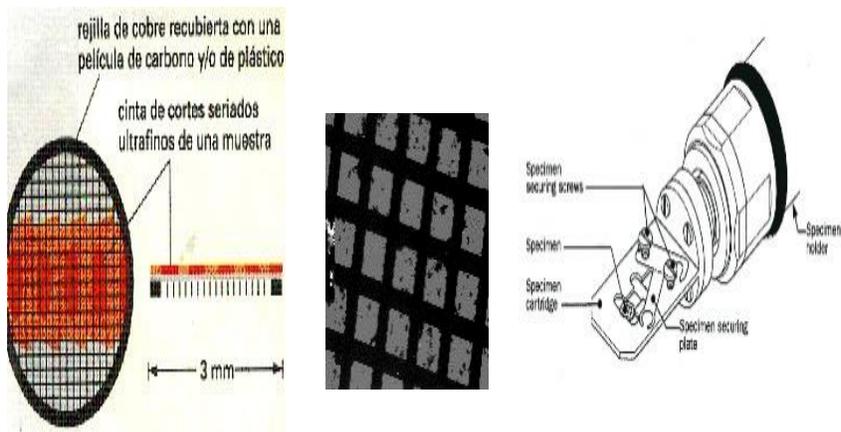


Figura 10. Rejilla porta muestra y soporte de rejilla.

III.1.3. Espectroscopía Raman

Esta técnica de caracterización se basa en el análisis de la radiación dispersada en la colisión fotón-molécula que ocurre al interactuar un haz de luz monocromática con el material de la muestra. Es una técnica fotónica no destructiva y de alta resolución, que no requiere preparación especial de la muestra, proporciona en tiempos breves importante información de la composición química y organización estructural. Permite analizar todo tipo de materiales, orgánicos o inorgánicos [38].

El efecto Raman es un fenómeno que fue descrito por primera vez por Chandrasehara Venkata Raman en 1928. Podemos darnos cuenta de la importancia de este estudio, si consideramos que la comunidad científica le asignó el premio Nobel de física, apenas dos años después de la publicación del artículo que exponía su resultado, en el cual explicaba el origen del color azul del mar, y lo atribuía a la dispersión inelástica de la luz, lo cual permite el estudio de rotaciones y vibraciones moleculares.

Las vibraciones moleculares son interpretadas como movimientos oscilatorios de fuerzas que buscan restaurar el equilibrio original de un sistema que ha sido alterado o que ha sufrido una distorsión. Se interpretan de acuerdo con la ley de Hooke, explicando la elasticidad como una relación entre la fuerza aplicada y el desplazamiento que ocurre con respecto a la posición de equilibrio estable del sistema.

Las fuerzas intermoleculares se deben a una compleja interacción entre los electrones y los núcleos y las alteraciones o distorsiones son provocadas por fotones. A distancias grandes, en términos de los tamaños moleculares, la interacción es de origen electrostático y a distancias cortas el origen es cuántico, la suma de todos los efectos posibles provoca la fuerza de interacción entre las moléculas, que en general queda establecida como una función de la distancia

que las separa. A distancias grandes predominan las fuerzas atractivas y a distancias cortas predominan las fuerzas repulsivas.

En un sistema cristalino los iones y los átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidas a constantes movimientos rotacionales y vibracionales. Las oscilaciones de los movimientos vibracionales ocurren a frecuencias bien determinadas, y a cada movimiento vibracional le corresponde un valor bien determinado de energía.

Cuando los fotones del haz incidente interactúan con la molécula, y su energía es mucho mayor que la diferencia de energía entre dos niveles vibracionales, atraviesan la materia en la mayoría de los casos, pero en algunos casos los fotones incidentes son dispersados inelásticamente, lo cual implica un proceso de intercambio de energía con la molécula, de donde resulta una pérdida o una ganancia de energía del fotón.

El fenómeno se interpreta en el siguiente proceso, primero el fotón incidente lleva a la molécula a un nivel superior de energía vibracional o rotacional pero ese nivel de energía es un nivel no permitido, por lo tanto, en segundo término, la molécula abandona rápidamente ese estado excitado para volver a un estado de energía permitido, liberando el exceso de energía a través de la emisión de un fotón.

El fotón emitido en este proceso puede tener una mayor o menor energía que el fotón incidente. A esto se denomina dispersión inelástica o efecto Raman. Indica que ha ocurrido alguna transferencia de energía entre el fotón y la molécula.

Cuando la energía del fotón dispersado es menor que la energía del fotón incidente, se dice que ha ocurrido dispersión Raman Stokes, en cambio cuando la energía del fotón dispersado es mayor que la energía del fotón incidente, se dice que ocurre dispersión Raman antiStokes. El general el efecto Raman Stokes ocurre con mayor frecuencia que la dispersión Raman anti-Stokes.

La espectroscopia Raman se basa en la medición del efecto Raman, es decir mide la diferencia de energía ocurrida entre el fotón incidente y el fotón dispersado. Cada material presenta un conjunto característico de valores para esa diferencia de energía, la cual depende de su estructura y de la naturaleza de los enlaces químicos que la caracterizan.

La forma usual de medición de la energía en la espectroscopia Raman es por medio del número de ondas por cm, a mayor energía mayor número de ondas por cm. El espectro Raman muestra la relación entre la energía medida en cm^{-1} y el número de eventos detectados, que es presentado como intensidad y da origen a los picos del espectro característicos de cada material.

En los materiales gráfiticos, en especial el grafito y el grafeno, el espectro Raman presenta picos característicos en la vecindad de las posiciones de 1350cm^{-1} , 1580cm^{-1} y 2700cm^{-1} , los cuales son conocidos con los nombres de banda D, banda G y banda 2D, respectivamente. La relación de intensidades entre estas bandas es característica para cada material, en el grafito se tiene tanto D/G como 2D/G son menores que uno, en cambio para el grafeno la relación 2D/G es mayor que uno. En los óxidos gráfiticos la relación D/G permite distinguir el óxido de grafeno del óxido de grafeno reducido. El perfil de la banda 2D permite identificar la presencia de diferentes especies de grafeno de pocas capas, desde el grafeno monocapa hasta grafeno de cinco capas, de acuerdo con ciertos autores y hasta grafeno de 10 capas de acuerdo con otros autores.

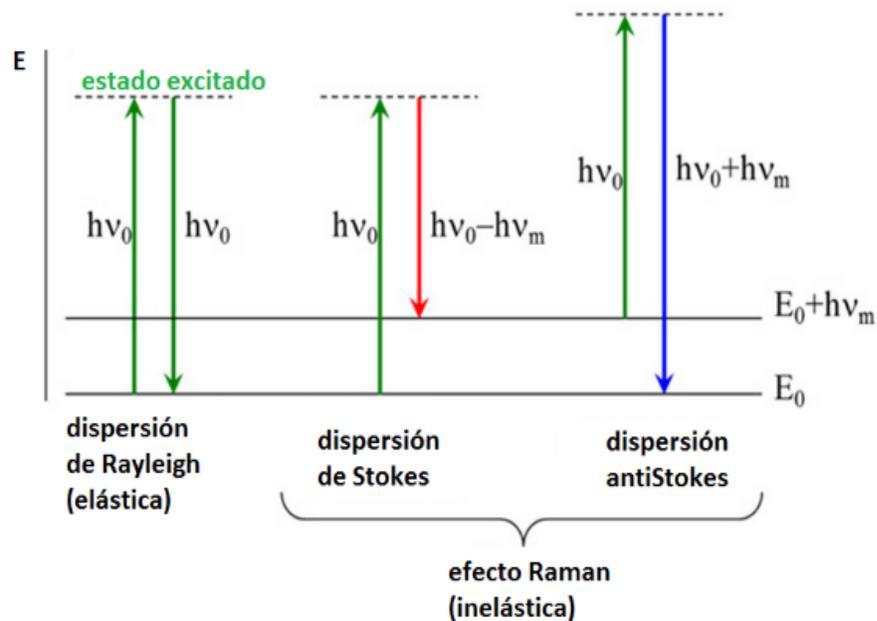


Figura 11. Representación esquemática del proceso de dispersión Rayleigh y Raman (Stokes y anti-Stokes).

El tratamiento de materiales gráficos, bajo diferentes metodologías, en presencia de diferentes agentes oxidantes o reductores, o bien en interacción con otros materiales que conducen a la obtención de materiales compuestos o híbridos, modifica los espectros Raman típicos con corrimiento de posiciones, modificación de los perfiles o cambios en las intensidades de los picos.

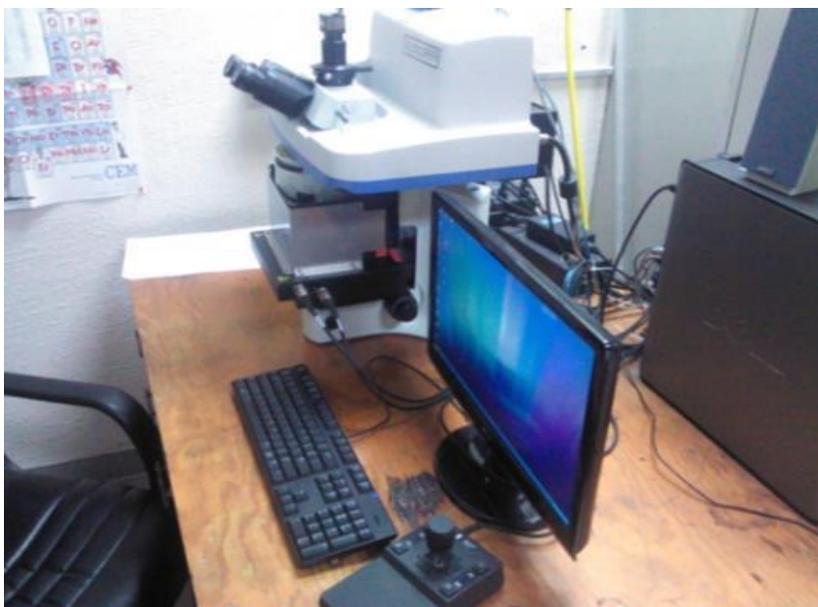


Figura 12. Espectrómetro Micro-Raman Xplora Modelo BX41TF, OLYMPUS HORIBA Jovin IVON EN EL Departamento de Física de la Universidad de Sonora.

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento dipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente con la luz dispersada. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. Los movimientos de vibración de una molécula que se descomponen en oscilaciones en la que los átomos se mueven a fase son los llamados modos normales de vibración, y cada uno de los cuales tiene una frecuencia característica.

Espectros Raman del grafito y del grafeno.

Los fonones dan origen a los picos característicos en el espectro Raman, los más intensos se ubican en niveles de energía en la vecindad de 1580cm^{-1} y 2700cm^{-1} . El primero es identificado como pico G, por el grafito, y el segundo es actualmente reconocido como banda 2D como se muestra en la Figura 13. El pico G se debe a un fonón de centro de zona doblemente degenerado, con

simetría E_{2g} , como modo normal de vibración se debe a movimientos traslacionales en la dirección del enlace de los dos átomos que integran la celda unitaria del grafeno. El pico 2D corresponde al segundo orden de un fonón de frontera de zona, que al no satisfacer las reglas de selección Raman, no son vistos en el espectro Raman de primer orden.

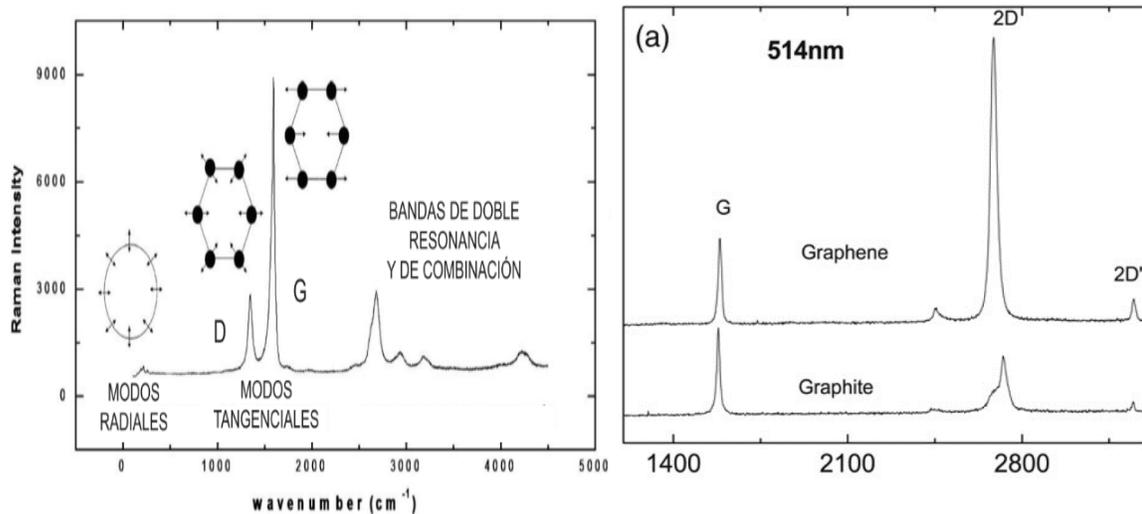


Figura 13. Espectro Raman con los picos correspondientes a los modos normales de vibración característicos de materiales gráfiticos (izquierda), espectro Raman de grafito y grafeno (derecha). Tomado de la Referencia [39]

En el grafito el pico 2D consiste en dos componentes, $2D_1$ y $2D_2$ con intensidades del orden de $\frac{1}{2}$ y $\frac{1}{4}$ respecto a la intensidad del pico G. El pico 2D en el grafeno es hasta el cuádruplo de la intensidad del pico G.

La presencia de defectos en la red, originan un fonón que da origen a un pico en 1350 cm^{-1} , a este pico se le denomina D, y corresponde a los modos vibracionales denominados modos de respiración (*RBM, Radial Breathing Modes*).

Mientras el pico G se debe a un fonón E_{2g} de centro de zona, punto Gamma, el pico de D se debe a modos de respiración de los anillos hexagonales y sólo se activa en presencia de defectos [40]. Se origina por fonones cercanos al punto **K** de la FBZ [41], es fuertemente dispersivo con energía de excitación debida a la

anomalía de Kohn y se activa por doble resonancia. Esquemáticamente, los procesos de activación de los fonones que originan los picos del espectro Raman, ocurren de la siguiente manera: Pico G, es generado por transiciones intravalle, en un proceso donde el fotón intercambia cuantos vibracionales con un cristal, mediante la interacción con un electrón, que se puede esquematizar en 1) excitación laser de un par electrón-hueco, 2) dispersión inelástica de un fonón de centro de zona y 3) recombinación del par electrón-hueco (figura 14 inciso a). Pico D, corresponde a un fonón transversal óptico (TO) cercano al punto K de la FBZ, es un proceso doble resonante intervalle que ocurre en la secuencia: 1) excitación laser de un par electrón-hueco, 2) dispersión inelástica de un fonón, 3) dispersión elástica de un defecto y 4) recombinación del par electrón-hueco, como se muestra en la Figura 14 inciso b. El proceso de resonancia también puede ocurrir como un proceso intravalle, es decir conectando dos puntos en torno a un mismo punto K, ver Figura 14 inciso e, este proceso genera un pico llamado D' y es reportado en la vecindad de 1620 cm^{-1} . Se presenta en grafito con defectos. Pico 2D, este pico es el segundo orden del pico D, se originan en procesos que satisfacen la conservación de momento mediante dos fonones con vectores de onda opuestos, q y $-q$, que no requieren la presencia de defectos para su activación. Es originado por transiciones intervalles según el esquema mostrado en figura 14 inciso c, 1) excitación laser de un par electrón-hueco, 2) dispersión inelástica de un fonón, 3) dispersión inelástica de un defecto y 4) recombinación del par electrón-hueco.

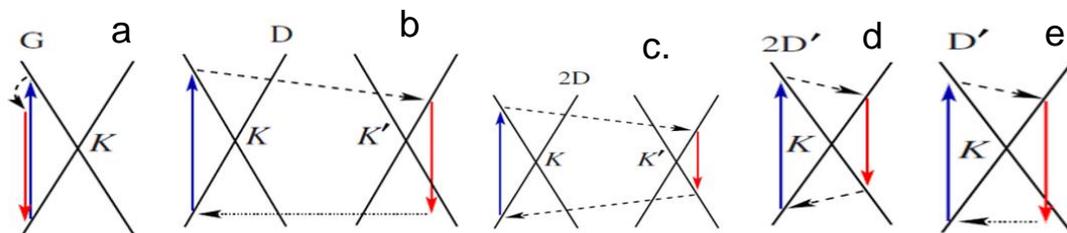


Figura 14. Esquema de las transiciones electrónicas que dan origen a los fonones característicos de los espectros Raman de grafito y grafeno. Tomado de la Referencia [42]

Pico $2D'$, también es un pico de segundo orden del pico D' , tanto $2D$ como $2D'$ se originan en procesos que satisfacen la conservación de momento mediante dos fonones con vectores de onda opuestos, q y $-q$, que no requieren la presencia de defectos para su activación.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se presentan en esta sección corresponden a suspensiones coloidales, dichas muestras son obtenidas mediante síntesis verde, tarea que cumple con dos objetivos importantes; el primero el ahorro en el proceso sin sacrificar la calidad de los materiales obtenidos y el segundo es la explotación de una técnica amigable con medio ambiente

IV.1. Espectroscopia UV-vis

Los espectros de UV-vis son gráficos de absorción de radiación electromagnética en el rango del ultravioleta y la luz visible en función de la longitud de onda del haz incidente. En el barrido de longitudes de onda desde 200 hasta 800nm, algunas frecuencias son eliminadas selectivamente como parte del proceso de absorción. Los máximos de absorción ocurren cuando la energía del fotón incidente iguala la diferencia de energía entre dos estados energéticos cuantizados, presentes en la muestra absorbente. Estas diferencias de energía son únicas y permiten caracterizar los materiales.

En la figura 15, se exhiben los espectros de absorción óptica correspondientes a grafeno reducido con sangregado a partir de grafito comercial, en el eje horizontal tenemos la longitud de onda en nanómetros, la cual fue barrida de 200 a 800 nm y en el eje vertical tenemos la intensidad en unidades arbitraria.

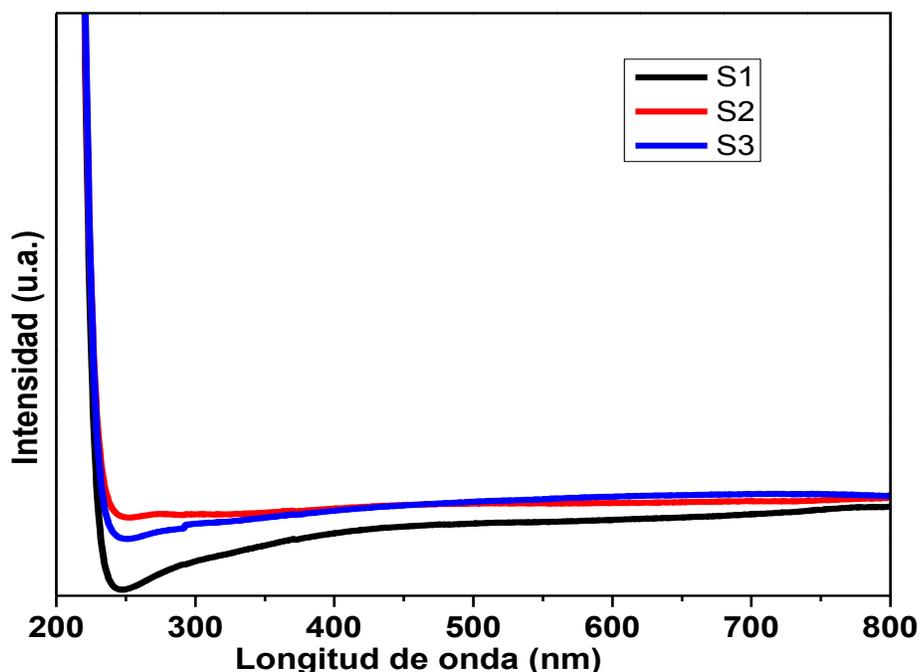


Figura 15. Absorción óptica de grafeno reducido usando extracto de sangregado.

Las muestras S1, S2 y S3 fueron elaboradas con 1 g de grafito comercial adicionado con 1, 2 y 3 ml de extracto de sangregado (*Jatropha cuneata*) respectivamente. Se observó un comportamiento muy similar en las tres muestras, con un ligero incremento en la absorción óptica en función de la concentración de la cantidad de extracto usado en la síntesis. En el espectro de absorción que aparece en color rojo se pudo ver un ligero máximo de absorción centrado en 270nm, región en la que ha sido reportada la presencia de óxido de grafeno reducido. El efecto observado con otro extracto es similar al aquí presentado.

IV.2. Espectroscopía Raman

Para que una molécula exhiba el efecto Raman, la luz incidente debe inducir un cambio en el momento bipolar o un cambio en la polarizabilidad molecular. La dispersión Raman contiene líneas Stokes y anti-Stokes; sus frecuencias

corresponden a la suma y diferencia de las frecuencias de la luz incidente con la luz dispersada. Cuando los fotones interactúan con una molécula, una parte de su energía se puede convertir en varios modos de vibración de la molécula. Los movimientos de vibración de una molécula que se descomponen en oscilaciones en la que los átomos se mueven a fase son los llamados modos normales de vibración, y cada uno de los cuales tiene una frecuencia característica.

En la figura 16 podemos ver las muestras a11, a12, a21 y a22, las cuales fueron elaboradas mezclando 1 g de grafito comercial con 0, 1, 2 y 4 ml de extracto de *Ofi* respectivamente, en un vaso de precipitado con 60 ml de agua desionizada y a continuación se sometieron a 30 minutos de sonicación. A través de la caracterización Raman se pudo constatar que ocurrieron modificaciones estructurales en el grafito precursor, dada la modificación en las intensidades de las bandas D, G y 2D, como puede observarse en la figura. El espectro en color negro corresponde al grafito al cual no se añadió extracto *Ofi*. Las posiciones de las bandas concuerdan con los reportes de la literatura referentes a las caracterizaciones Raman. La intensidad de la banda G, superior a la observada para la muestra 2D, es característica del grafito. En color rojo se muestra el espectro correspondiente al tratamiento realizado con 1 ml de extracto *Ofi*, resalta la fuerte modificación en las intensidades de las bandas respecto a las del grafito comercial que no fue mezclado con el extracto. La banda G, cuyo origen corresponde a las vibraciones colectivas de las moléculas C-C en oscilaciones stretching, descritos como modos tangenciales mostró el incremento más destacado en este experimento. Este cambio pudiera atribuirse al proceso de exfoliación de las hojuelas de grafito, en capas de menor espesor, con lo que se incrementaría el área del material gráfitico, y con ello la posibilidad de una mayor interacción entre la radiación electromagnética incidente y la muestra. Al incrementar la cantidad de extracto en la muestra, la modificación observada parece ser inhibida, pueden observarse cambios menores en las intensidades de las bandas.

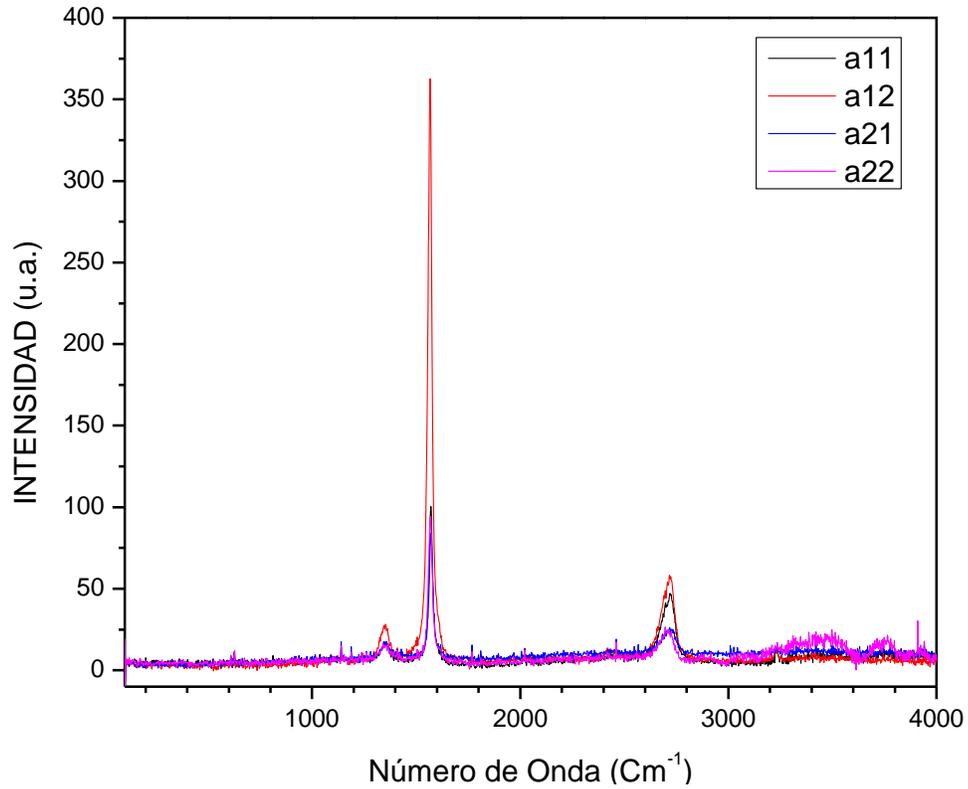


Figura 16. Espectros Raman de grafito comercial en tratamiento de síntesis verde. a11 sin extracto, a12 con 1 ml de extracto Ofi, a21 con 2 ml de Ofi, a22 con 4 ml de extracto Ofi.

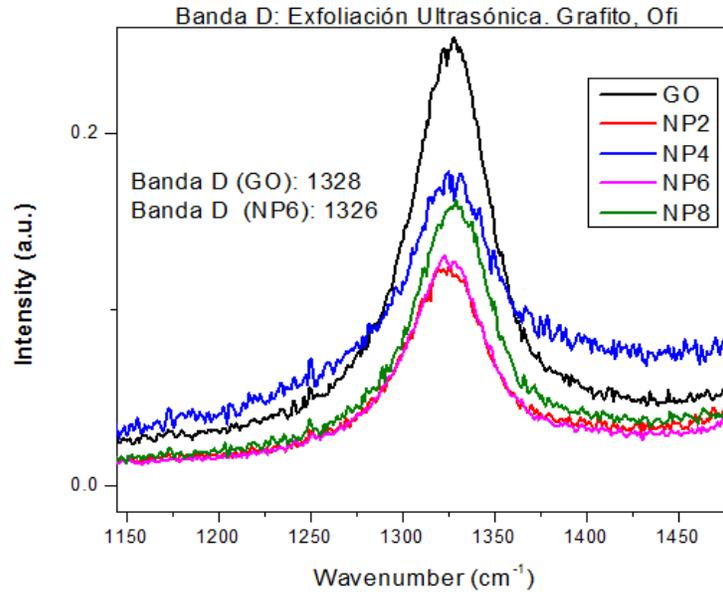


Figura 17. Espectro Raman de la banda D en color negro corresponde al grafito comercial antes del tratamiento, los demás espectros corresponden a muestras sometidas a sonicación, en presencia de una cantidad variable de extracto Ofi.

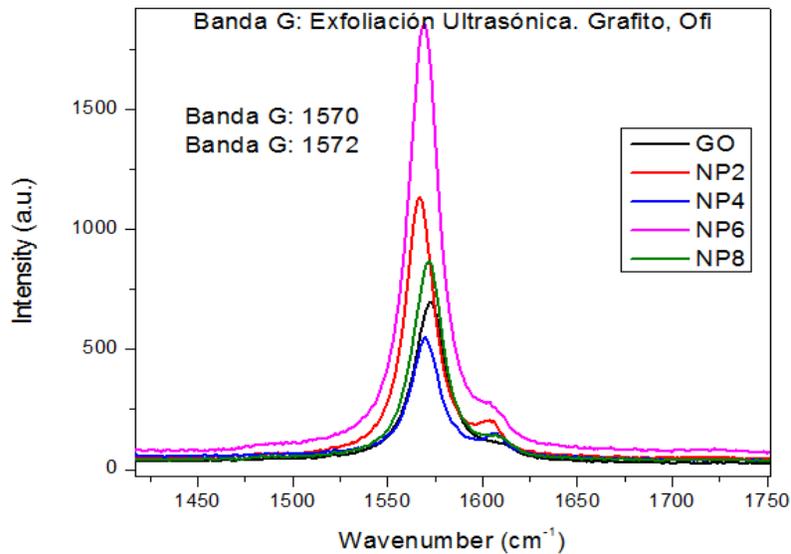


Figura 18. Espectro Raman de la banda G en color negro corresponde al grafito comercial antes del tratamiento, los demás espectros corresponden a muestras sometidas a sonicación, en presencia de una cantidad variable de extracto Ofi.

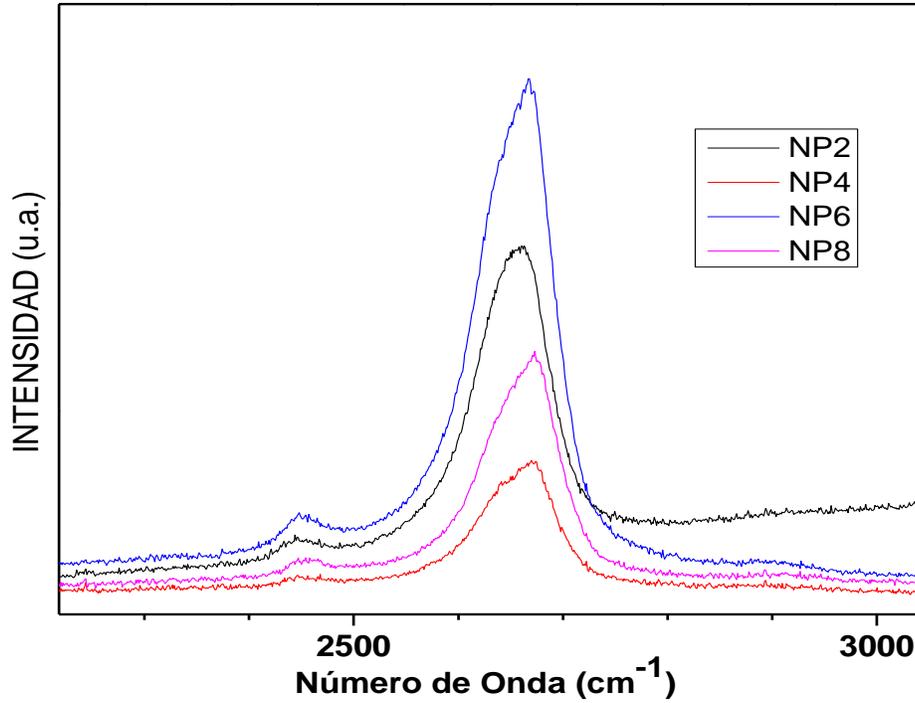


Figura 19. Espectro Raman de la banda 2D los espectros corresponden a muestras sometidas a sonicación, en presencia de una cantidad variable de extracto Ofi.

IV.3. Microscopia Electrónica de Transmisión. (TEM)

En las imágenes obtenidas en el microscopio electrónico de transmisión, podemos apreciar varios grupos de láminas.

La presencia de estructuras laminares vistas en las micrografías TEM (figuras 20) fueron obtenidas usando extracto de sangregado, las micrografías de las figuras 21 y 22 fueron sintetizadas con extracto de nopal y la que se muestra en la figura 23, con extracto de gobernadora. Las micrografías que se muestran en figura 24, sintetizadas con extracto ofi, tienen una extensión longitudinal que supera los 500 nm, en la figura 24a una extensión aproximada de 75x50nm, y en la figura 24b con una escala de 50nm encontramos estructuras con dimensiones de 100x50nm. Estas estructuras con espesor nanométrico (figura 25a y 25b) han sido interpretadas como la vista lateral de hojuelas de grafito [43], cuando el número de tales láminas es inferior a 10 han sido catalogadas como grafeno de pocas capas, cuyas propiedades varían significativamente en función del número de láminas apiladas [44].

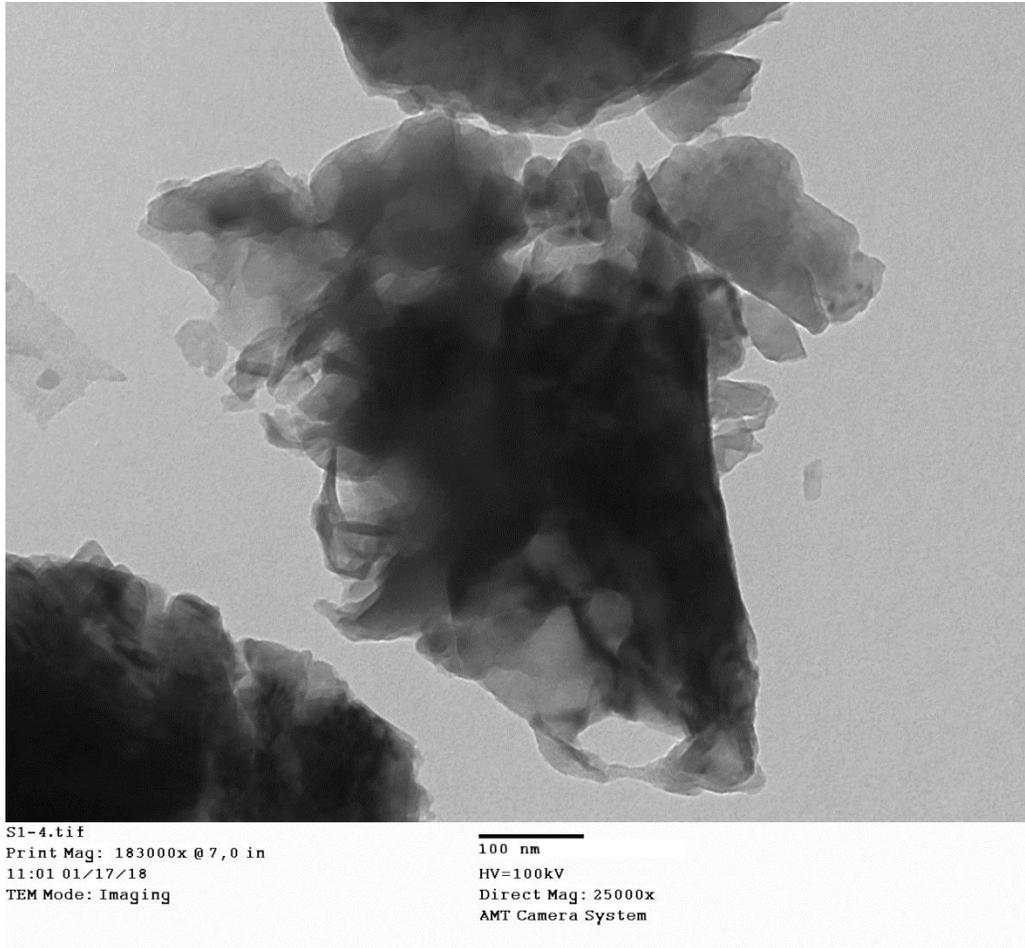


Figura 20. Micrografía TEM, estructuras laminares de grafeno. Síntesis verde con extracto de sangregado.

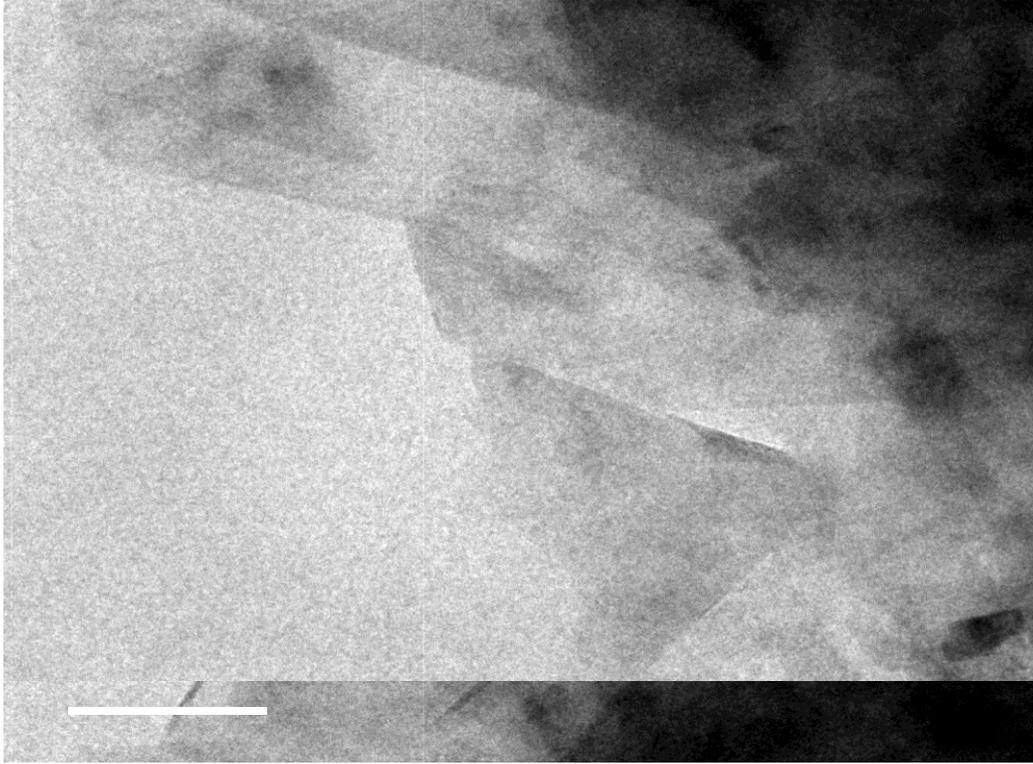


Figura 21. Micrografía TEM que muestra estructuras laminares obtenidas Ofi.

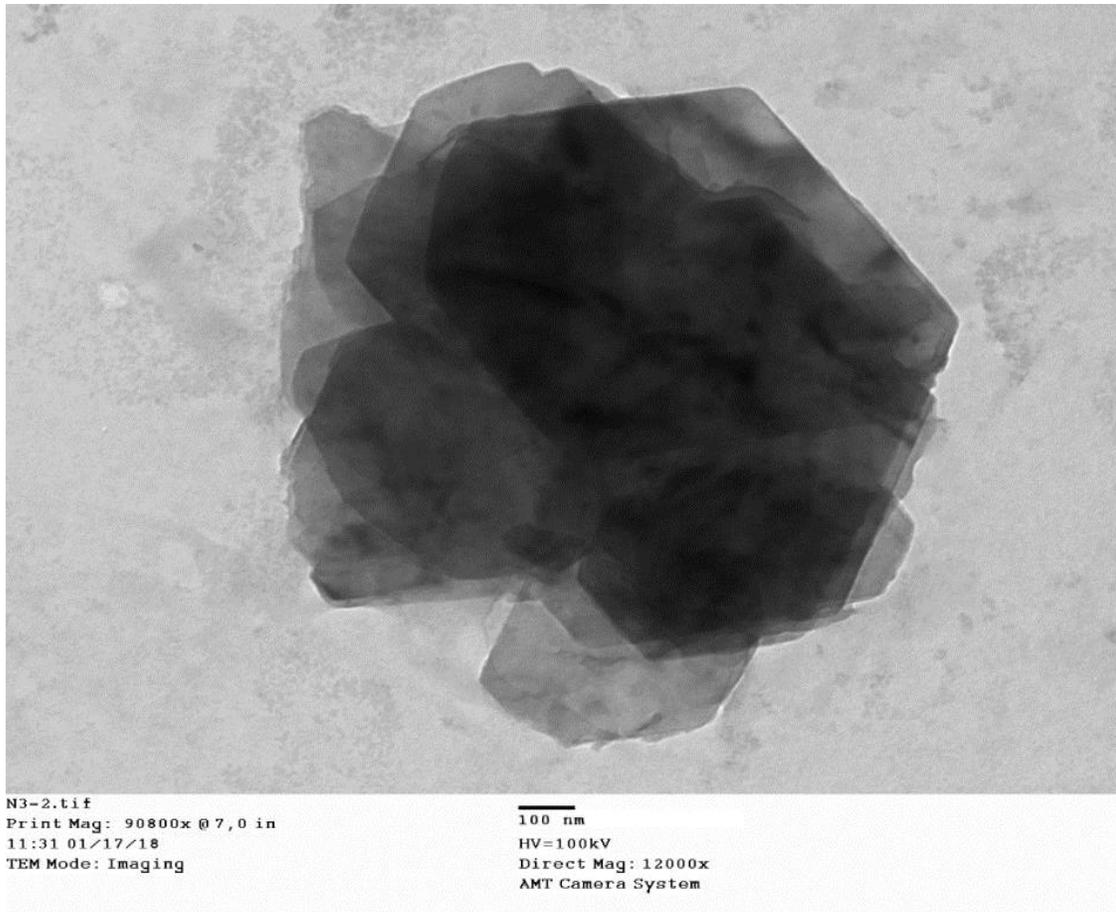


Figura 22. Micrografía TEM de estructuras laminares de grafeno obtenidas por sonicación en presencia de extracto de extracto Ofi.

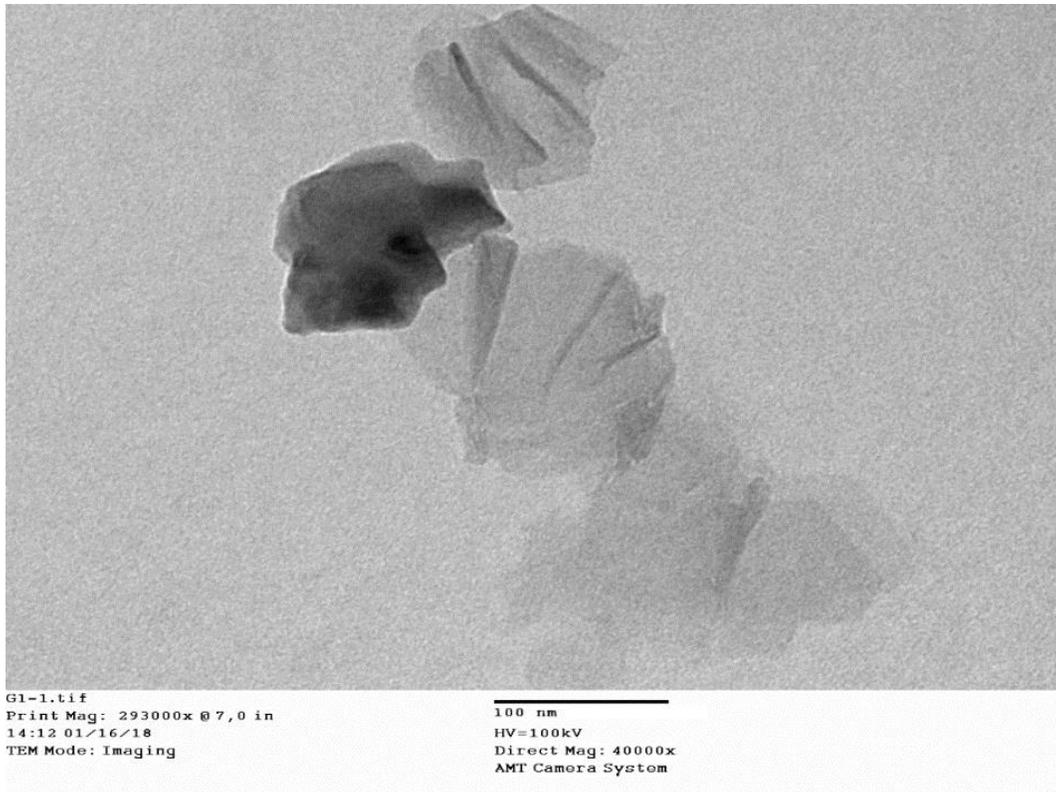


Figura 23. Micrografía TEM, estructuras laminares de grafeno en extensiones superiores a 100nm. Síntesis verde con extracto de gobernadora.

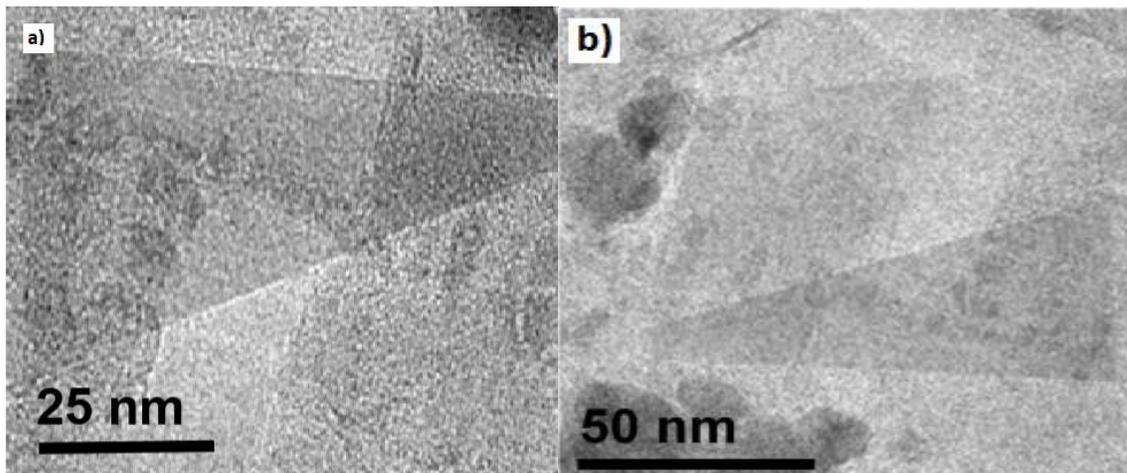


Figura 24. Estructuras laminares obtenidas mediante HEBM, RGO a. 75x50nm, b. 100x50nm.

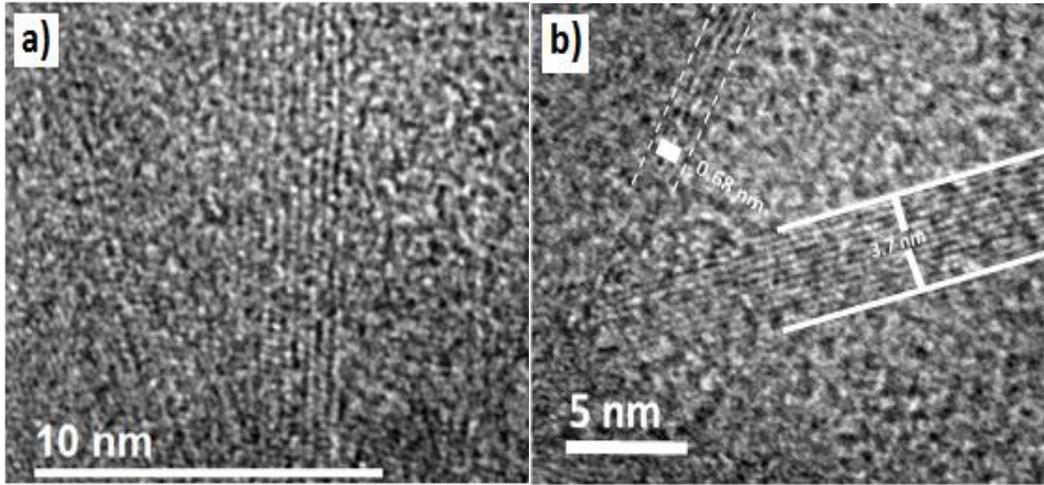


Figura 25. a. Estructura laminar de siete capas de grafeno, b. tricapa con espesor de 0.68nm, al centro once capas, espesor de 3.7nm.

También fue posible obtener imágenes TEM de alta resolución donde se puede apreciar una región de nuestro material donde es posible ver con claridad varias capas de grafeno.

Las micrografías TEM muestran estructuras laminares con dimensiones en el orden de los 100nm. La observación de patrones geométricos atribuibles a la presencia de estructuras cristalinas en la muestra bajo análisis [45], mostraron conjuntos de líneas paralelas que pueden asignarse a la presencia de capas laminares de grafito. Las distancias interlaminares determinadas fueron de 0.34 nm (Figura 25, Figura 26, Figura 27 y Figura 28). Las distancias mayores a 0.34 nm podrían ser evidencia de la intercalación de grupos funcionales en los espacios interlaminares.

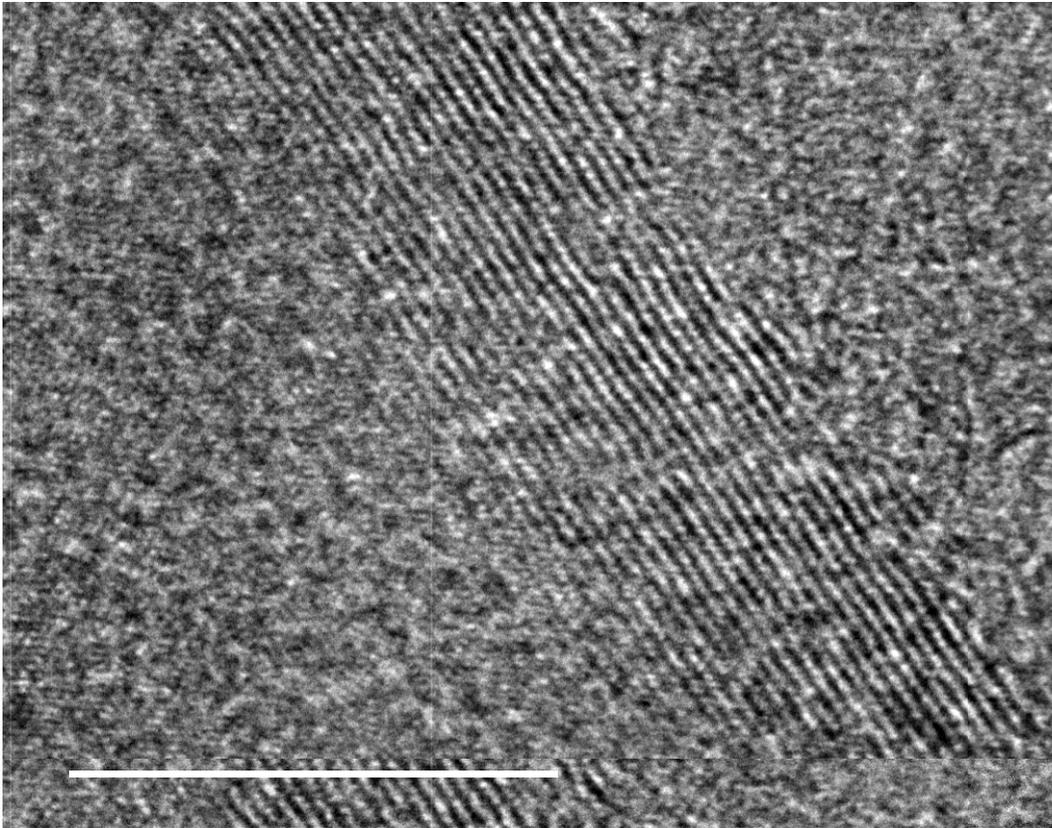


Figura 26. Micrografía TEM mostrando el perfil con un espesor menor a 10nm de una hojuela de grafito. Síntesis verde con extracto de Ofi.

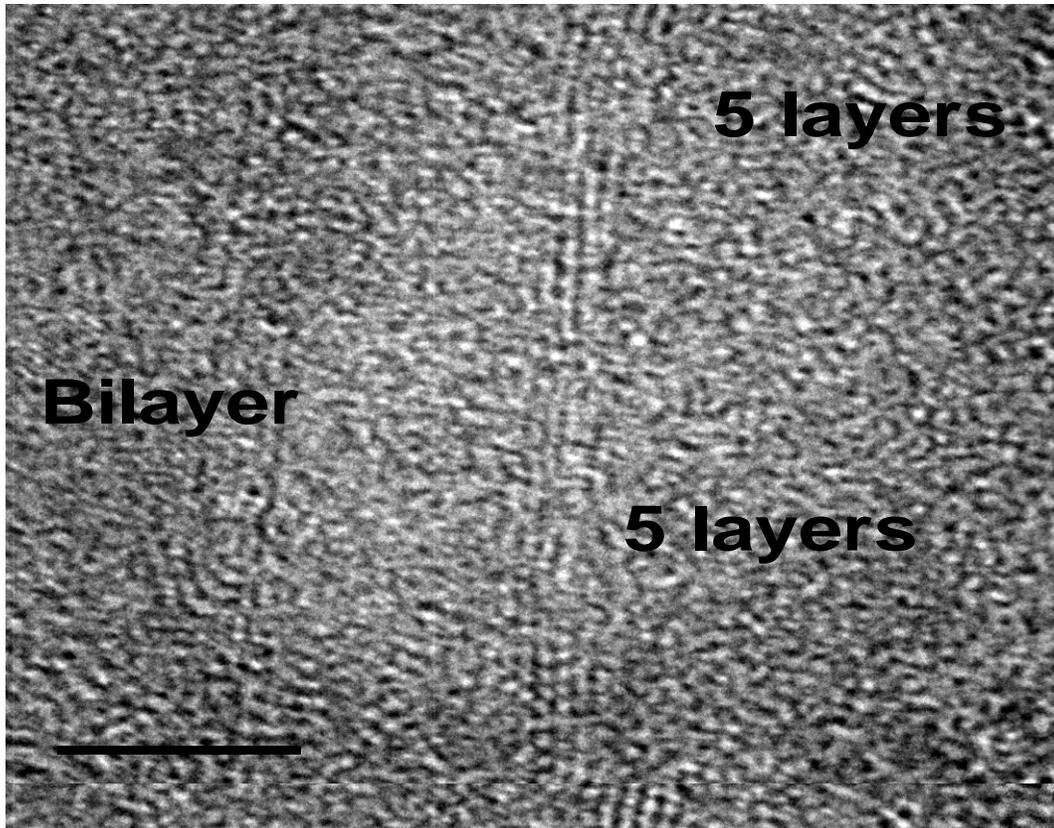


Figura 27. Micrografía TEM mostrando el perfil de estructuras de grafeno de pocas capas. Síntesis verde con extracto de Ofi.

Con especial énfasis han sido estudiadas las estructuras con cinco o menos capas [46], dado que las propiedades para más de cinco capas tienden a hacerse semejantes a las correspondientes al grafito [47]. Las muestras obtenidas permiten observar incluso estructuras con dos alineaciones de puntos, que interpretamos como presencia de grafeno de dos capas, con un espesor de 0.68nm como se muestra en la Figura 25 en buen acuerdo con la carta cristalográfica del grafito 2H (PDF#41-1487) que establece una distancia interplanar de 3.375 Å correspondiente al plano (002).

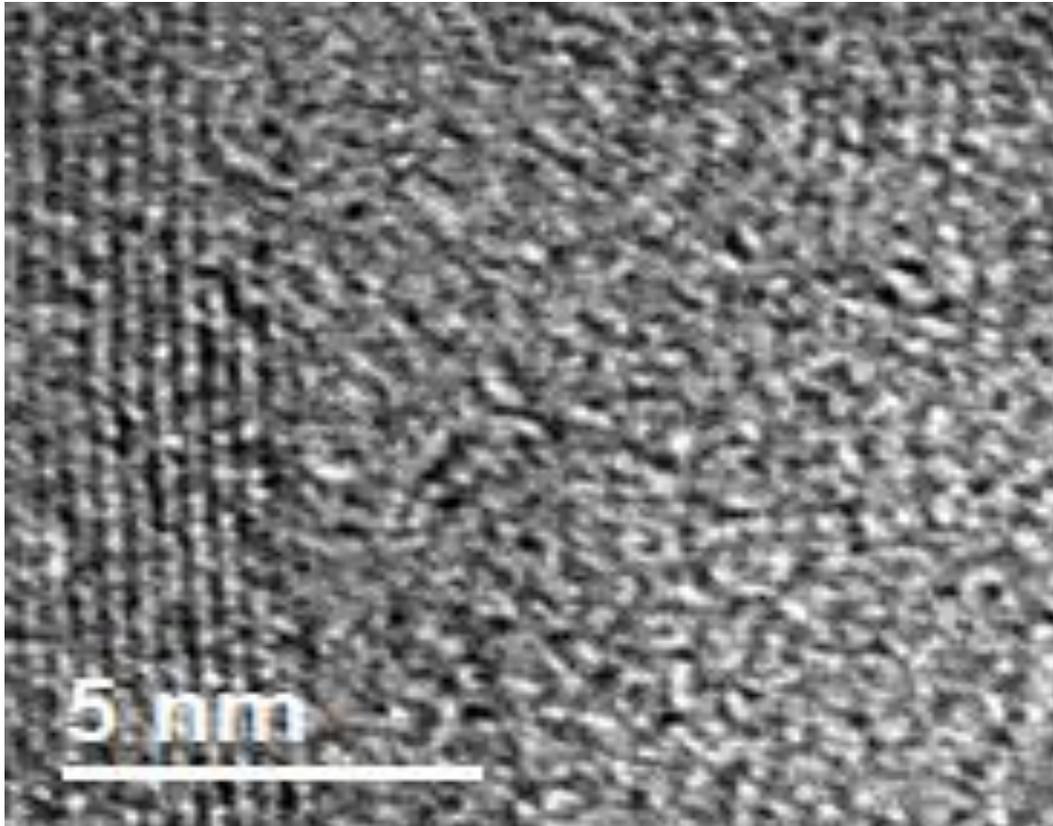


Figura 28. Micrografía TEM, estructura de grafeno de nueve capas. Síntesis verde con extracto de Ofi.

En este material observamos estructuras laminares, en micrografía con una escala de 100nm, con dimensiones cercanas a $1\mu\text{m}$ (Figura 29a y 29b) similares a las reportadas por Pendolino [48], usando la transformada de Fourier para desenmascarar la estructura cristalina de la muestra, se pudo identificar la presencia de carbono amorfo línea 2.06 Å y grafito 2H, mediante la determinación de distancias interplanares de 3.37 Å, 2.14 Å y 2.04 Å correspondientes a los planos (002), (100) y (101) respectivamente (Figuras 30a y 30b), de acuerdo con las cartas cristalográficas PDF#46-0945 y PDF#41-1487 de carbono amorfo y grafito 2H respectivamente, con lo cual consideramos acreditada la presencia de grafeno de pocas capas.

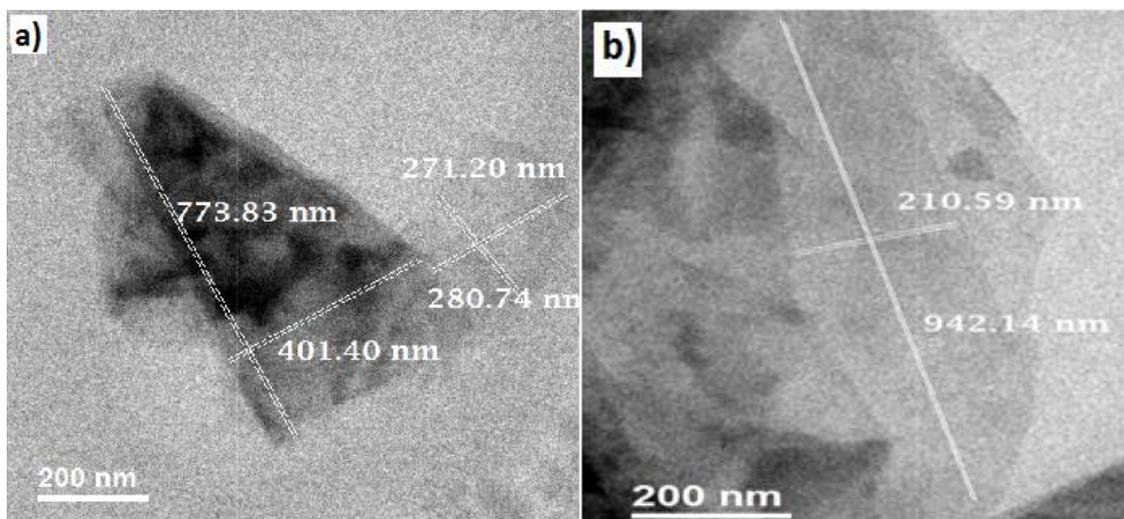


Figura 29. Síntesis verde y sonicación, grafeno de pocas capas a. 750x400nm, b. 950x200nm.

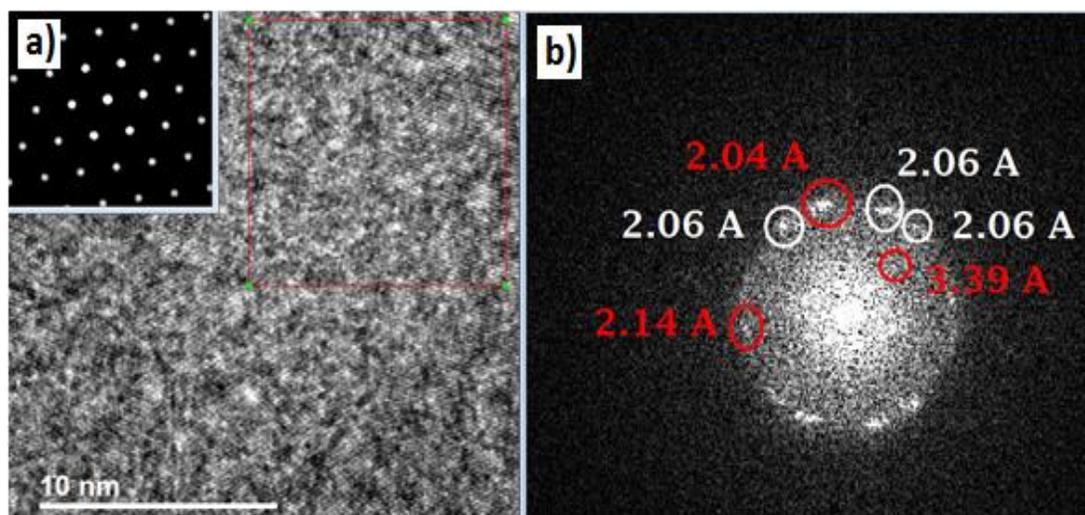


Figura 30. Micrografías TEM, a. patrón hexagonal mediante FFT y b. determinación de las distancias interplanares correspondientes a estructuras gráficas.

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Mediante un proceso sencillo, económico y amigable con el medio ambiente, se obtuvo grafeno a partir de grafito comercial y extractos de las plantas de Nopal y Sangregado. El extracto de la planta de Nopal actuó como exfoliante “verde” de alta eficiencia logrando separar láminas de grafeno de hasta dos unidades. El método de exfoliación descrito fue diseñado para requerir poca cantidad de energía y resultado de alta eficiencia comparado con otros métodos de exfoliación reportados en la actualidad.

Se obtuvieron conjuntos de láminas de grafeno constituidas por 2, 5 y menores de 10 unidades, según lo indicaron las microscopias TEM. Fueron analizadas distancias interlaminares que sobrepasan los valores reportados, sugiriendo incrustaciones de los componentes del extracto como una etapa intermedia del proceso de exfoliación. Las láminas de grafeno mostraron contornos bien definidos y tamaños que oscilan entre 0.5-1 μm . En algunos casos se observaron estructuras laminares con morfología triangular, rectangular y hexagonal. El comportamiento de las bandas Raman D, G y 2D fue analizado al utilizar diferentes cantidades del extracto de nopal, encontrando mejores resultados en aquellas muestras donde se emplearon cantidades medias de la planta (por ejemplo 2 ml, 4 ml).

El método de síntesis presentado en este trabajo puede ser desarrollado reiteradamente hasta obtener materiales mayormente exfoliados. La obtención de estos materiales facilita el estudio de diversas propiedades y aplicaciones de materiales laminares a base de carbono, prescindiendo de componentes de alta toxicidad y dañinos al medio ambiente. El material obtenido puede ser aplicado para la fabricación y síntesis de otras nanoestructuras de carbono como: fullerenos, nanotubos y puntos cuánticos. Así como ser utilizado como plantilla para adición, absorción y funcionalización de otros materiales y potencializar sus aplicaciones en diversos campos de la ciencia e ingeniería de los materiales.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] Paulchamy B, Arthi G y Lignesh BD. *J. Nanomed Nanotechnol* 6(2015)
- [2] Hernandez-Urbiola, M. et al. *Int. J. Environ. Res. Public Health* 8 (2011) 8
- [3] Blanco-Macias, F. et al. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science* 173 (2010) 927
- [4] Ennouri, M. et al. *Molecules*. 19 (2014)14879, [5] Asdrubali, F. et al. *Energies* 8 (2015) 1628
- [5] Oxana V. Kharissova, Claramaría Rodríguez González. *Ingenierías*. XI (2008) No.38
- [6] Priyabrata Mukherjee, Satyajyoti Senapati, Deendayal Mandal, Absar Ahmad, M. Islam Khan, Rajiv Kumar, Murali Sastry *CHEMBIOCHEM* 3 (2002) 461-463
- [7] Zhang Chen, Nan Zhang y Yi-Jun Xu. Synthesis of graphene –ZnO nanorod nanocomposites with improved photoactivity and anti-photocorrosion. *CrystEngComm*, 15 (2013) 3022-3030.
- [8] Chengzhou Zhu, Shaojun Guo, Youxing Fang, and Shaojun Dong. Reducing: New functional molecules for the green synthesis of graphene nanosheets. *AcsNano* 4(2010) 2429-2437.
- [9] Brodie, B.C. *Ann. Chem. Phys.* 59 (1860) 466
- [10] Staudenmaier, L. *Ber. Deut. Chem. Ges.* 31 (1898) 1481
- [11] W. S. Hummers and R. E. Offeman, "Preparation of Graphitic Oxide," *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6(1957), pp. 1939–1939.
- [12] Adhiraj Dasgupta, Joy Sarkar, Manosij Ghosh, Amartya Bhattacharya, Anita Mukherjee, Dipankar Chattopadhyay y Krishnendu Acharya. *PLoS ONE* 12 (2017) 0171607
- [13] Gurunathan S., Han J. W. Eppakayala V., Kim. J.-H. *Int. J. Nanomed.*, 8 (2013), 1015
- [14] Yongchao Si y Eduard T. SAmulski. Synthesis of wáter soluble graphene. *Nano Lett.* 8(2008) 1679-1682
- [15] A.Balandin, S.Ghosh,D.L.Nika y E.P.Pokatilov. Thermal Conduction in Suspended Graphene Layers. Fullerenes, Nanotubes, and Carbon

- Nanostructures, 18(2010) 474–486
- [16] Daniel R. Dreyer,^a Sungjin Park,^b Christopher W. Bielawski and Rodney S. Ruoff. Chem. Soc. Rev. 39 (2010) 228–240 The chemistry of graphene oxide.
- [17] Weifeng Zhao, Furong Wu, Hang WU y Guohua Chen. Preparation of Colloidal Dispersions of Graphene Sheets in Organic Solvents by Using Ball Milling. Journal of Nanomaterials (2010) 528235
- [18] A. K. Geim and K. S. Novoselov, “The rise of graphene,” *Nat. Mater.*, 6, pp. 183–191.
- [19] Pengfei Li, Nan Lei, Jie Xu y Wei Xue. High Yield Fabrication of graphene chemiresistors with dielectrophoresis. *IEEE Transactions on Nanotechnology* 11(4)(2012) 751-759.
- [20] M. I. Katsnelson y K. S. Novoselov, “Graphene: New bridge between condensed matter physics and quantum electrodynamics”, *Solid State Commun.*, 143(2007), pp. 3–13.
- [21] K. S. Novoselov *et al.*, “Electric Field Effect in Atomically Thin Carbon Films,” *Science* (80-.), 306(2004), pp. 666–669.
- [22] S. S. Shams, R. Zhang, and J. Zhu, “Graphene synthesis: A Review,” *Mater. Sci. Pol.*, 33(2015), pp. 566–578.
- [23] A. C. Ferrari *et al.*, “Science and technology roadmap for graphene, related two-dimensional crystals, and hybrid systems,” *Nanoscale*, 7(2015), pp. 4598–4810.
- [24] C.-O. y J. C.-F. Carlos Mayora-Curzio, Lázaro, “El Grafeno. Parte II: Procesos y Viabilidad de su Producción,” *Aula Dyna*, 90(2015), pp. 344–347.
- [25] H. Ma *et al.*, “Direct exfoliation of graphite in water with addition of ammonia solution,” *J. Colloid Interface Sci.*, 503(2017), pp. 68–75.
- [26] M. Noroozi, A. Zakaria, S. Radiman, y Z. A. Wahab, “Environmental synthesis of few layers graphene sheets using ultrasonic exfoliation with enhanced electrical and thermal properties”, *PLoS One*, 11(2016), pp. 1–17.

- [27] J. I. Paredes, S. Villar-Rodil, A. Martínez-Alonso y J. M. D. Tascón. *Langmuir*, 24 (2008) 10560–10564. Graphene oxide dispersions in organic solvents
- [28] Murat Alanyalioglu, Juan José Segura, Judith Oró.Solé y Nieves Casañ-Pastor. *Carbon* 50 (2012) 142-152. The synthesis of graphene sheets with controlled thickness and order using surfactant-assisted electrochemical processes
- [29] Long Zhang, Xuan Li, Yi Huang, Yanfeng Ma, Xiangjian WAn y Yongsheng Chen. *Carbon* 48 (2010) 2367-2371
- [30] Raquel verdejo, M. Mar Bernal, Laura J. Romasanta y Miguel A. López Manchado. *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 3301-3310
- [31] D. G. Papageorgiou, I. A. Kinloch, y R. J. Young, “Mechanical properties of graphene and graphene-based nanocomposites”, *Prog. Mater. Sci.*, 90(2017), pp. 75–127.
- [32] Zheng Bo, Xiaorui Shuai, Shun Mao, Huachao Yang, Jiajing Qian, Junhong Chen, Jianhua Yan y Kefa Cen. *Scientific Reposrts* 4 (2014) 4684. Green preparation of RGO for sensing and energy storage applications
- [33] Keith R. Paton, Eswaraiah Varrla y Jonathan N. Coleman. *Nature Materials* 13(2014)624-630
- [34] D. C. Marcano *et al.*, “Improved synthesis of graphene oxide,” *ACS Nano*, 4(2010), pp. 4806–4814.
- [35] S. N. Alam, N. Sharma, and L. Kumar, “Synthesis of Graphene Oxide (GO) by Modified Hummers Method and Its Thermal Reduction to Obtain Reduced Graphene Oxide (rGO)*,” *Graphene*, 06(2017), pp. 1–18.
- [36] Khaled Parvez, Zhong-Shuai Wu, Rongjin Li, Xianjie Liu, Robert Graf, Xinliang Feng and Klaus Mullen. Exfoliation of graphite into graphene in aqueous solutions of organic salts. *J. Am. Chem. Soc.*, 136(2014) 6083–6091
- [37] Calderon-Ayala, Cortez-Valadez. *Carbon Letters* 21 (2017) 88
- [38] D. A. Skoog, J. F. Holler, and S. R. Crouch, *Principios de análisis instrumental*, 6th ed. Ciudad de México.

- [39] A.C. Ferrari, J.C. Meyer, V. Scardaci, C. Casiraghi, M. Lazzeri, F. Mauri, S. Piscanec, D. Jiang, K.S. Novoselov, S. Roth, and A.K. Geim. *Physical Review Letters* 97(2006)187401. Raman Spectrum of Graphene and Graphene Layers
- [40] Abderrezak Torche, Francesco Mauri, Jean-Christophe Charlier, and Matteo Calandra. *cond-mat.mtrl-sci* (2017). The Raman fingerprint of rhombohedral graphite
- [41] Basko, D. *Physical Review*, 2009
- [42] P.Noorunnisa Khanama, M.A. AlMaadeeda, M.Ouederni, EileenHarkin-Jones, Beatriz Mayoral, Andrew Hamilton y Dan Sun. *Vacuum* 130 (2016) 63-71. Melt processing and properties of linear low density polyethylene-graphene nanoplatelet composites
- [43] Jaehong Lee, SeraShin, Subin Kang, SAnggeun Lee, Jungmok Seo y Taeyoon Lee. *Journal of Nanomaterials* (2015) 975043. Highly Stable Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates Using Few-Layer Graphene on Silver Nanoparticles
- [44] Elizabeth Castillo-Martínez, Javier Carretero-González, Justin Sovich y Marcio D. Lima. *J. Mater. Chem. A* 2(2014)22–228. High temperature structural transformations of few layer graphene nanoribbons obtained by unzipping carbon nanotubes
- [45] H Bukowska, F Meinerzhagen, S Akcöltekin, O Ochedowski, M Neubert, V Buck and M Schleberge. *New Journal of Physics*, 13(2011). Raman spectra of graphene exfoliated on insulating crystalline substrates
- [46] Andrew C. Crowther, Amanda Ghassaei, Naeyoung Jung, and Louis E. Brus. *ACS Nano*, 6(2012) 1865–1875. Strong Charge-Transfer Doping of 1 to 10 Layer Graphene by NO₂
- [47] E. Palovcak et al., “A simple and robust procedure for preparing graphene-oxide cryo-EM grids”, (2018).
- [48] Flavio Pendolino, Giovanni Capurso, Amedeo Maddalena y Sergio Lo Russo. *RSC Adv.* 4 (2014) 32914